

UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE  
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES FONDAMENTALES - SANTÉ N°619

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne**

**Discipline :** PHYSIQUE

**Spécialité :** Modélisation moléculaire

Présentée et soutenue publiquement par

**Mohamed AHMED KHAIREH**

Le 8 Décembre 2021

---

## Diffusion du dioxyde de carbone dissous dans les vins de Champagne par dynamique moléculaire

---

Devant la commission d'examen composée de :

**Florent CALVO**

Directeur de recherche CNRS, Université de Grenoble - Alpes

**Rapporteur**

**Céline TOUBIN**

Professeure, Université de Lille

**Rapporteur**

**Régis GOUGEON**

Professeur, Institut Universitaire de la Vigne et du Vin - Jules Guyot

**Examineur**

**Bertrand ROBILLARD**

Consultant en œnologie, Institut Œnologique de Champagne

**Membre invité**

**Gérard LIGER-BELAIR**

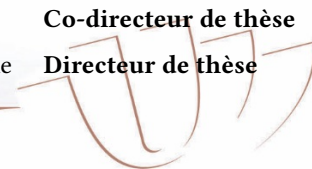
Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne

**Co-directeur de thèse**

**David A. BONHOMMEAU**

Maître de conférences (HDR), Université de Reims Champagne-Ardenne

**Directeur de thèse**







## Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse, le Dr. David A. Bonhommeau, et à mon co-directeur, le Pr. Gérard Liger-Belair, pour la confiance et l'aide qu'ils m'ont toujours témoignées depuis le commencement de ma thèse, pour leurs nombreux conseils et leurs qualités humaines exceptionnelles, et pour l'attention qu'ils ont bien voulu porter à ma thèse aux différentes étapes de son élaboration. Je leur adresse mon profond respect pour avoir guidé les premiers pas de ma carrière de chercheur.

Je tiens également à remercier le Dr. Clara Cilindre et la technicienne de laboratoire Marie Angot pour leur collaboration à ce travail de thèse.

Je souhaite maintenant exprimer mes remerciements au directeur de recherche Florent CALVO et au Pr. Céline TOUBIN pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit de thèse et de faire partie des membres du jury. Je remercie également le Pr. Régis GOUGEON qui a accepté d'être examinateur de ce manuscrit et de faire partie du jury et le Dr. Bertrand ROBILLARD en tant que membre invité.

Je voudrais maintenant exprimer mes plus profonds remerciements à mes deux parents qui se sont toujours battus pour moi et m'ont soutenu à chaque étape de mon parcours scolaire. Votre soutien et vos encouragements m'ont toujours donné la force de persévérer et de progresser tout au long de ma vie. Sans vous, tout ceci n'aurait pas été réalisable. Maman Samira et Papa Ahmed, jamais je ne pourrai vous remercier assez. Merci à mes sœurs Nagwa et Awo, et à mes frères Bouraleh, Yacine, et Hafid pour tous les efforts que vous avez fait pour moi et le soutien moral que j'ai reçu pendant ma thèse. Merci à toute ma famille. J'aurais souhaité que mon frère Houssein soit présent à mes côtés en ce moment, la façon dont il nous a quittés me rendant toujours triste, que la paix et la bénédiction soit sur lui.

Je vais remercier la personne la plus importante pour moi, ma femme Fatouma Osman Waberi. Elle m'a rendu heureux le jour où elle a accepté de m'épouser, et je suis encore plus heureux, six ans plus tard, de ressentir toujours le même amour pour elle. Et merci pour tes encouragements, tu as toujours su trouver les bons mots pour me remonter le moral dans les mauvais moments, grâce à toi j'ai pu surmonter toutes les difficultés. J'envoie un bisou à mes deux petits anges Osman et Samira, mon fils et ma fille, qui tiennent une place unique dans mon cœur. Je vous aime tous les deux. Pour eux, je suis tout sim-

## TABLE DES MATÈRES

---

plement papa. Merci à Mama Zahra pour la confiance que tu m'as donnée depuis que j'ai épousé ta fille et pour tes efforts pour prendre soin de mes enfants pendant ces cinq années et merci aussi à Grand-mère Dahado. J'aimerais que Papa Osman soit parmi nous, mais que la paix et la bénédiction soit sur lui.

Enfin, je tiens à remercier mes chers amis, Moursal Mahamoud Ali, Harbi Ibrahim Farah, Mahad Barreh Aden, pour vos nombreux conseils et soutiens durant les moments difficiles de ma thèse. Je vous en suis éternellement reconnaissant et j'espère pouvoir vous rendre la pareille un jour. Merci encore à mes collègues du laboratoire GSMA, Chehem Mohamed Ibrahim, Olfa Ferchichi, Nawel Dridi et Mariam Fakih pour leur aide et leur soutien tout au long de ma thèse.

Je terminerai en remerciant le Grand Reims et la région Champagne-Ardenne de m'avoir attribué une bourse de doctorat.

# TABLE DES MATIÈRES

|                                                                                         |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| REMERCIEMENTS . . . . .                                                                 | 3         |
| TABLE DES MATÈRES . . . . .                                                             | 4         |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS . . . . .                                                        | 8         |
| <b>Motivations et organisation du mémoire</b>                                           | <b>11</b> |
| <b>1 Le champagne : de son élaboration à la naissance des bulles</b>                    | <b>13</b> |
| 1.1 L'élaboration du champagne . . . . .                                                | 15        |
| 1.1.1 Les vendanges en Champagne . . . . .                                              | 16        |
| 1.1.2 Une première fermentation alcoolique . . . . .                                    | 17        |
| 1.1.3 L'assemblage . . . . .                                                            | 17        |
| 1.1.4 La prise de mousse, une seconde fermentation alcoolique en mi-lieu clos . . . . . | 18        |
| 1.1.5 Le vieillissement sur lies . . . . .                                              | 20        |
| 1.1.6 Remuage et dégorgement . . . . .                                                  | 21        |
| 1.1.7 Le dosage . . . . .                                                               | 23        |
| 1.1.8 La composition chimique et la viscosité d'un champagne prêt à déguster . . . . .  | 24        |
| 1.2 Du débouchage de la bouteille à l'éclatement d'une bulle . . . . .                  | 26        |
| 1.2.1 Lorsque le bouchon saute . . . . .                                                | 26        |
| 1.2.2 Le service du champagne . . . . .                                                 | 27        |
| 1.2.3 La nucléation des bulles dans une flûte . . . . .                                 | 29        |
| 1.2.4 Des flûtes gravées au laser pour provoquer l'effervescence . . . .                | 33        |

|                                                                 |                                                                         |           |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.2.5                                                           | L'ascension des bulles vers la surface . . . . .                        | 34        |
| 1.2.6                                                           | Un aérosol de gouttelettes chargées d'arômes . . . . .                  | 35        |
| <b>PARTIE I - Méthodes théoriques et simulations numériques</b> |                                                                         | <b>37</b> |
| <b>2</b>                                                        | <b>Modèles moléculaires et champs de forces classiques</b>              | <b>39</b> |
| 2.1                                                             | Position du problème . . . . .                                          | 41        |
| 2.2                                                             | Les modèles d'eau . . . . .                                             | 41        |
| 2.2.1                                                           | Modèles à 3 sites . . . . .                                             | 43        |
| 2.2.2                                                           | Modèles à 4 sites . . . . .                                             | 47        |
| 2.2.2.1                                                         | Le modèle TIP4P-Ew . . . . .                                            | 47        |
| 2.2.2.2                                                         | Le modèle TIP4P/2005 . . . . .                                          | 48        |
| 2.2.2.3                                                         | Le modèle OPC . . . . .                                                 | 48        |
| 2.2.3                                                           | Modèles à 5 sites . . . . .                                             | 49        |
| 2.2.3.1                                                         | Le modèle TIP5P . . . . .                                               | 50        |
| 2.2.3.2                                                         | Le modèle TIP5P/2018 . . . . .                                          | 51        |
| 2.2.4                                                           | Conclusion sur les modèles d'eau . . . . .                              | 51        |
| 2.3                                                             | Les modèles du CO <sub>2</sub> . . . . .                                | 52        |
| 2.3.1                                                           | Le modèle EPM2 . . . . .                                                | 52        |
| 2.3.2                                                           | Le modèle TraPPE . . . . .                                              | 52        |
| 2.3.3                                                           | Le modèle ZD . . . . .                                                  | 53        |
| 2.3.4                                                           | Conclusion sur les modèles du CO <sub>2</sub> . . . . .                 | 53        |
| 2.4                                                             | Le modèle de l'éthanol . . . . .                                        | 55        |
| 2.5                                                             | Energie potentielle d'une solution hydroalcoolique carbonatée . . . . . | 56        |
| 2.5.1                                                           | Interactions liantes . . . . .                                          | 56        |
| 2.5.2                                                           | Interactions non-liantes . . . . .                                      | 57        |
| 2.5.2.1                                                         | Interaction électrostatique . . . . .                                   | 57        |
| 2.5.2.2                                                         | Interaction de Lennard-Jones (LJ) . . . . .                             | 58        |
| 2.5.2.3                                                         | Règles de mélange . . . . .                                             | 58        |
| 2.6                                                             | Des modèles moléculaires à la dynamique moléculaire . . . . .           | 59        |
| <b>3</b>                                                        | <b>Dynamique moléculaire des liquides carbonatés</b>                    | <b>61</b> |
| 3.1                                                             | Généralités sur la dynamique moléculaire . . . . .                      | 63        |
| 3.1.1                                                           | Les origines de la dynamique moléculaire . . . . .                      | 63        |
| 3.1.2                                                           | Equations classiques du mouvement . . . . .                             | 64        |
| 3.2                                                             | Dynamique moléculaire avec GROMACS . . . . .                            | 65        |
| 3.2.1                                                           | Protocole de simulation . . . . .                                       | 65        |
| 3.2.1.1                                                         | Génération de la boîte de simulation . . . . .                          | 66        |
| 3.2.1.2                                                         | Minimisation de l'énergie . . . . .                                     | 66        |

---

## TABLE DES MATÈRES

---

|         |                                                                           |    |
|---------|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.1.3 | Equilibrage du système . . . . .                                          | 67 |
| 3.2.1.4 | Production . . . . .                                                      | 69 |
| 3.2.1.5 | Simulations et centres de calculs . . . . .                               | 69 |
| 3.2.2   | Compressibilité isotherme de l'eau . . . . .                              | 69 |
| 3.3     | Propriétés de transport dans des solutions hydroalcooliques carbonatées . | 72 |
| 3.3.1   | Diffusion moléculaire . . . . .                                           | 72 |
| 3.3.1.1 | Le déplacement carré moyen (MSD) . . . . .                                | 74 |
| 3.3.1.2 | Formule de Green-Kubo pour la diffusion . . . . .                         | 76 |
| 3.3.1.3 | Correction apportée aux coefficients de diffusion . . . .                 | 77 |
| 3.3.2   | Viscosité . . . . .                                                       | 78 |
| 3.3.2.1 | Relation de Stokes-Einstein et viscosité dynamique . .                    | 78 |
| 3.3.2.2 | Courants transverses et viscosité de cisaillement . . . .                 | 78 |
| 3.4     | Propriétés thermodynamiques des solutions hydroalcooliques carbonatées    | 81 |
| 3.4.1   | Capacité calorifique à pression constante . . . . .                       | 81 |
| 3.4.2   | Coefficient de dilatation thermique . . . . .                             | 83 |
| 3.4.3   | Compressibilité isotherme . . . . .                                       | 83 |
| 3.4.4   | Conclusion sur le calcul des propriétés thermodynamiques . . . .          | 84 |
| 3.5     | Propriétés de l'eau . . . . .                                             | 85 |
| 3.5.1   | Liaisons hydrogènes . . . . .                                             | 85 |
| 3.5.2   | Paramètre d'ordre tétraédrique . . . . .                                  | 86 |
| 3.5.3   | Moments multipolaires de l'eau . . . . .                                  | 88 |

## **PARTIE II - Résultats** **93**

|          |                                                                                     |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4</b> | <b>Diffusion du CO<sub>2</sub> dans les vins de Champagne</b>                       | <b>95</b> |
| 4.1      | Présentation de l'article 1 (journal ACS Omega) . . . . .                           | 96        |
| 4.1.1    | Influence des modèles d'eau . . . . .                                               | 96        |
| 4.1.1.1  | Enthalpies et liaisons H . . . . .                                                  | 96        |
| 4.1.1.2  | Caractère tétraédrique du réseau de molécules d'eau . .                             | 97        |
| 4.1.1.3  | Recommandations sur les modèles d'eau à utiliser . . .                              | 98        |
| 4.1.2    | Différences entre les modèles d'eau : rôle des moments multipo-<br>laires . . . . . | 98        |
| 4.1.3    | Influence des modèles du CO <sub>2</sub> . . . . .                                  | 99        |
| 4.1.4    | Diffusion dans les vins de Champagne bruts . . . . .                                | 100       |
| 4.1.5    | Conclusion . . . . .                                                                | 100       |
| 4.2      | Article 1 (open access) . . . . .                                                   | 102       |
| 4.2.1    | Informations complémentaires de l'article 1 . . . . .                               | 111       |

|          |                                                                                                                                                          |            |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5</b> | <b>Diffusion du CO<sub>2</sub> et de l'éthanol dans des solutions hydroalcooliques carbonatées</b>                                                       | <b>131</b> |
| 5.1      | Présentation de l'article 2 (journal Molecules) . . . . .                                                                                                | 132        |
| 5.1.1    | Comparaison théorie/expérience . . . . .                                                                                                                 | 132        |
| 5.1.1.1  | Viscosités expérimentales . . . . .                                                                                                                      | 132        |
| 5.1.1.2  | Coefficients de diffusion du CO <sub>2</sub> . . . . .                                                                                                   | 132        |
| 5.1.1.3  | Coefficients de diffusion de l'éthanol . . . . .                                                                                                         | 133        |
| 5.1.2    | Influence du rayon hydrodynamique . . . . .                                                                                                              | 134        |
| 5.1.3    | Pistes d'amélioration du modèle . . . . .                                                                                                                | 134        |
| 5.1.4    | Conclusion . . . . .                                                                                                                                     | 135        |
| 5.2      | Article 2 (open access) . . . . .                                                                                                                        | 136        |
| 5.2.1    | Informations complémentaires de l'article 2 . . . . .                                                                                                    | 151        |
| <b>6</b> | <b>Viscosité et propriétés thermodynamiques de solutions hydroalcooliques carbonatées pour des applications en lien avec les boissons effervescentes</b> | <b>157</b> |
| 6.1      | Présentation de l'article 3 (soumis) . . . . .                                                                                                           | 159        |
| 6.1.1    | Viscosités . . . . .                                                                                                                                     | 159        |
| 6.1.2    | Propriétés thermodynamiques . . . . .                                                                                                                    | 160        |
| 6.1.2.1  | Compressibilité isotherme . . . . .                                                                                                                      | 160        |
| 6.1.2.2  | Coefficient de dilatation thermique . . . . .                                                                                                            | 161        |
| 6.1.2.3  | Capacité calorifique . . . . .                                                                                                                           | 161        |
| 6.1.2.4  | Influence des modèles moléculaires . . . . .                                                                                                             | 161        |
| 6.1.3    | Conclusion . . . . .                                                                                                                                     | 162        |
| 6.2      | Article 3 (preprint) . . . . .                                                                                                                           | 163        |
| 6.2.1    | Informations complémentaires de l'article 3 . . . . .                                                                                                    | 183        |
|          | <b>Conclusion et perspectives</b>                                                                                                                        | <b>193</b> |
|          | <b>Bibliographie</b>                                                                                                                                     | <b>197</b> |
|          | <b>Liste des figures</b>                                                                                                                                 | <b>205</b> |
|          | <b>Liste des tableaux</b>                                                                                                                                | <b>210</b> |
| <b>A</b> | <b>Pression en bouteille et rayon critique des bulles dans les vins de Champagne</b>                                                                     | <b>213</b> |
| A.1      | La pression dans une bouteille augmente avec sa température . . . . .                                                                                    | 214        |
| A.2      | La notion de rayon critique . . . . .                                                                                                                    | 216        |
| <b>B</b> | <b>Complément sur la formule de Green-Kubo pour la diffusion</b>                                                                                         | <b>219</b> |

---

## Liste des abréviations

|                   |                                                           |
|-------------------|-----------------------------------------------------------|
| <b>SPC</b>        | Single Point Charge                                       |
| <b>SPC/E</b>      | Extended Simple Point Charge                              |
| <b>TIP3P</b>      | Transferable Intermolecular Potential with 3 Points       |
| <b>TIP4P</b>      | Transferable Intermolecular Potential with 4 Points       |
| <b>TIP4P/2005</b> | Transferable Intermolecular Potential with 4 Points/2005  |
| <b>TIP4P-Ew</b>   | Transferable Intermolecular Potential with 4 Points-Ewald |
| <b>OPC</b>        | Optimal Point Charge                                      |
| <b>TIP5P</b>      | Transferable Intermolecular Potential with 5 Points       |
| <b>TIP5P-E</b>    | Transferable Intermolecular Potential with 5 Points-Ewald |
| <b>TIP5P/2018</b> | Transferable Intermolecular Potential with 5 Points/2018  |
| <b>EPM2</b>       | Elementary Physical Model 2                               |
| <b>TraPPE</b>     | Transferable Potentials for Phase Equilibria              |
| <b>MSM-ZD</b>     | Murthy, Singer, and McDonald-Zhang and Duan               |
| <b>OPLS-aa</b>    | Optimized Potentials for Liquid Simulations-all atom      |
| <b>CHARMM</b>     | Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics             |
| <b>MSD</b>        | Mean-Squared Displacement                                 |
| <b>RMS</b>        | Root Mean Square                                          |
| <b>VMD</b>        | Visual Molecular Dynamics                                 |
| <b>TMD</b>        | Temperature of Maximum Density                            |
| <b>LJ</b>         | Lennard-Jones                                             |
| <b>CPMD</b>       | Car-Parrinello Molecular Dynamics                         |
| <b>GROMACS</b>    | GRÖningen Machine for Chemical Simulation                 |
| <b>SPME</b>       | Smooth Particle-Mesh Ewald                                |
| <b>PBC</b>        | Periodic Boundary Conditions                              |
| <b>TCAF</b>       | Transverse Current Autocorrelation Function               |





## Motivations et organisation du mémoire

*L*e cycle de vie d'une bulle dans une flûte à champagne passe par de nombreuses étapes, de sa formation au niveau des aspérités du verre ou à l'intérieur des fibres creuses de cellulose, à son grossissement dans le liquide sous l'effet du transfert de dioxyde de carbone à l'interface bulle/champagne, et à son éclatement final au niveau de l'interface champagne/air à l'origine de la libération dans l'atmosphère d'un nuage de gouttelettes. Parmi ces trois grandes étapes de la vie de la bulle, les deux premières sont intimement liées à la capacité des molécules de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) à se mouvoir, soit à travers la paroi des fibres de cellulose soit dans le liquide. La vie d'une bulle est depuis de nombreuses années un des sujets d'étude de l'équipe "Effervescence & Champagne" (E&C) du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA) de l'université de Reims Champagne-Ardenne, dont les recherches portent sur les processus physico-chimiques liés aux phénomènes d'effervescence.

L'objectif principal de cette thèse est de réaliser des travaux théoriques consacrés à l'évaluation des coefficients de diffusion du  $\text{CO}_2$  dans les vins de Champagne, et notamment dans les champagnes bruts pauvres en sucre. Cette approche théorique consiste à réaliser des simulations de dynamique moléculaire en ajustant au mieux la composition chimique de notre système modèle à la composition typique des champagnes et aux conditions réelles de leur dégustation (pression et température). Pour progresser dans la compréhension des mécanismes expliquant la formation et le grossissement des bulles de  $\text{CO}_2$  dans les vins de Champagne, les résultats théoriques obtenus dans cette étude sont comparés à des mesures viscosimétriques réalisées au sein de notre équipe et à d'anciennes mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) réalisées en collaboration avec des collègues chimistes de l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR). Les travaux sur les champagnes bruts sont ensuite généralisés à l'étude de boissons carbonatées avec divers degrés alcooliques et à l'analyse de propriétés thermodynamiques de ces mélanges complexes telles que leur compressibilité isotherme.

Ce manuscrit est composé de deux parties centrées sur les développements théoriques de ma thèse, et précédées d'un chapitre d'introduction sur l'élaboration des vins de Champagne et la physico-chimie derrière les différentes étapes de vie d'une bulle. La première partie rassemble la description des méthodes théoriques et des simulations numériques

---

sous la forme de deux chapitres qui détaillent d'une part les modèles moléculaires utilisés et la surface de potentiel qui en découle, et d'autre part le protocole adopté pour réaliser les simulations de dynamique moléculaire ainsi que les différentes méthodes théoriques utilisées pour en déduire les propriétés de transport et thermodynamiques des boissons carbonatées étudiées. La seconde partie regroupe l'ensemble des résultats des publications de ma thèse, ce qui permet de discuter et de conclure sur la robustesse des modèles théoriques utilisés pour décrire les boissons carbonatées et représenter leurs propriétés physico-chimiques. Enfin, plusieurs développements des travaux de ma thèse, en lien avec la diffusion du  $\text{CO}_2$  à travers la paroi d'une fibre de cellulose ou l'évaporation de gouttelettes au dessus de la surface libre du liquide, sont proposés en conclusion du mémoire.

## CHAPITRE

# 1

# LE CHAMPAGNE : DE SON ÉLABORATION À LA NAISSANCE DES BULLES

## Sommaire

|            |                                                                        |           |
|------------|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.1</b> | <b>L'élaboration du champagne</b>                                      | <b>15</b> |
| 1.1.1      | Les vendanges en Champagne                                             | 16        |
| 1.1.2      | Une première fermentation alcoolique                                   | 17        |
| 1.1.3      | L'assemblage                                                           | 17        |
| 1.1.4      | La prise de mousse, une seconde fermentation alcoolique en milieu clos | 18        |
| 1.1.5      | Le vieillissement sur lies                                             | 20        |
| 1.1.6      | Remuage et dégorgement                                                 | 21        |
| 1.1.7      | Le dosage                                                              | 23        |
| 1.1.8      | La composition chimique et la viscosité d'un champagne prêt à déguster | 24        |
| <b>1.2</b> | <b>Du débouchage de la bouteille à l'éclatement d'une bulle</b>        | <b>26</b> |
| 1.2.1      | Lorsque le bouchon saute                                               | 26        |
| 1.2.2      | Le service du champagne                                                | 27        |
| 1.2.3      | La nucléation des bulles dans une flûte                                | 29        |

|       |                                                                  |    |
|-------|------------------------------------------------------------------|----|
| 1.2.4 | Des flûtes gravées au laser pour provoquer l'effervescence . . . | 33 |
| 1.2.5 | L'ascension des bulles vers la surface . . . . .                 | 34 |
| 1.2.6 | Un aérosol de gouttelettes chargées d'arômes . . . . .           | 35 |

---

## 1.1 L'élaboration du champagne

Le champagne est un vin mousseux de qualité produit dans une région déterminée, en l'occurrence en Champagne (un VMQPRD, comme on l'exprime dans le jargon communautaire). De nos jours, la technique de production moderne du champagne n'est pas fondamentalement différente de la méthode empirique mise au point vers la fin du 17<sup>ème</sup> siècle. Beaucoup d'élaborateurs de vins mousseux de qualité l'utilisent aujourd'hui dans le monde entier. Les vins mousseux élaborés de cette manière sont labellisés *Méthode traditionnelle*. Cette méthode comporte différentes étapes bien distinctes synthétisées sur la figure 1.1 et décrites dans les paragraphes qui suivent issus pour la plupart de l'ouvrage *Un Monde de Bulles*, de Gérard Liger-Belair [1].

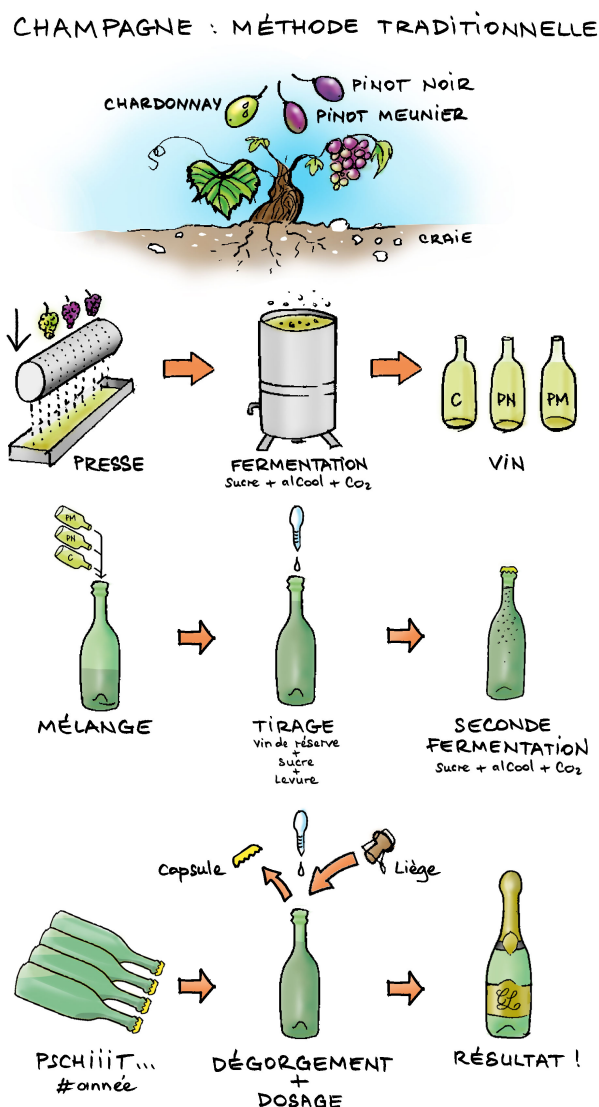


Figure 1.1 – Schéma de principe des différentes étapes qui conduisent à l'élaboration d'un vin effervescent selon la méthode traditionnelle. (Armelle Demaret/Champagne Camus-Laluc/<https://camuslaluc.fr/>)

### 1.1.1 Les vendanges en Champagne

Le vignoble champenois est le plus septentrional des vignobles français. L'aire de production de l'Appellation d'origine contrôlée (AOC) Champagne couvre quelques 34 300 hectares (figure 1.2). Trois variétés de raisins (on parle de cépages) y sont cultivées : le chardonnay (un raisin blanc), le pinot noir et le meunier, qui sont deux variétés de raisin noir (figure 1.3). Une fois vendangés, les raisins sont ensuite rapidement pressés pour obtenir un jus très sucré qu'on appelle le « moût ». Les raisins sont pressés séparément en fonction de chaque cépage, mais également de leur parcelle d'origine. En séparant les moûts, le viticulteur dispose ainsi d'une large palette de goûts et de saveurs au moment de l'étape cruciale de l'assemblage.



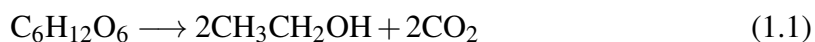
*Figure 1.2 – Le vignoble champenois couvre quelques 34 300 hectares. Ci-dessus, le phare de Verzenay, qui domine le vignoble au cœur de la côte des Blancs [1]. (Emmanuel Goulet/Editions Ellipses)*



*Figure 1.3 – Quelques grappes de chardonnay (a) et de pinot noir (b), à maturité [1]. (Emmanuel Goulet/Editions Ellipses)*

### 1.1.2 Une première fermentation alcoolique

Une fois les raisins pressés, les différents moûts sont alorsensemencés en levures (une variété de champignon unicellulaire connue sous le nom de *Saccharomyces cerevisiae*), puis transférés dans des contenants plus ou moins volumineux. Jusqu’au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les vinifications étaient conduites dans des contenants en bois, essentiellement des fûts de chêne d’une contenance de 205 litres. De nos jours, la vinification est néanmoins le plus souvent réalisée dans des cuves en acier inoxydable et thermorégulées (figure 1.4). Une fois qu’il est ensemencé en levures, le moût va alors subir une première fermentation alcoolique. Il s’agit d’un processus biochimique à la base de l’élaboration d’un vin, quelle que soit son origine géographique. La fermentation alcoolique s’exprime par l’équation bilan ci-dessous :



En termes simples cela signifie que, lors de la fermentation alcoolique, chaque molécule de glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) contenue dans le moût de raisin se transforme sous l’action des levures pour libérer deux molécules d’éthanol (l’alcool éthylique de formule brute  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) et deux molécules de dioxyde de carbone (de formule brute  $\text{CO}_2$ ) - on parle parfois de gaz carbonique, par abus de langage.

C’est le chimiste français Joseph-Louis Gay-Lussac qui, le premier, décrivit scientifiquement le processus de la fermentation en 1815, démontrant que le glucose constituait le matériau de base indispensable pour produire de l’éthanol. La façon dont la levure intervient dans la fermentation ne fut pas clairement établie avant 1857, date à laquelle Louis Pasteur découvrit non seulement que le processus ne requiert pas d’oxygène, mais que la production d’alcool est même réduite par sa présence. On compte une cinquantaine de litres de  $\text{CO}_2$  gazeux rejetés pour chaque litre de moût qui fermente, d’où l’importance de posséder de puissants extracteurs au sommet des cuves afin de renouveler régulièrement l’atmosphère d’une cuverie et ne pas risquer d’intoxication au  $\text{CO}_2$ . Le pourcentage volumique d’éthanol généré par cette première fermentation alcoolique est de 11% environ. À ce stade, le vin de Champagne est donc encore un vin blanc tranquille (on parle alors d’un vin clair), non effervescent, le gaz carbonique s’échappant des cuves laissées ouvertes au cours de cette première fermentation alcoolique.

### 1.1.3 L’assemblage

Il est rare qu’un vin clair issu d’une même récolte, d’un même terroir et d’un même cépage présente le parfait équilibre requis entre l’arôme, la teneur en sucre et l’acidité nécessaire pour obtenir un bon champagne. C’est pourquoi un maître de chai (en Champagne, on parle d’un chef de cave) mélange plusieurs vins différents en procédant à l’assemblage,





*Figure 1.4 – Cuves thermorégulées de la maison de champagne Deutz, à Ay [1]. (Emmanuel Goulet/Editions Ellipses)*

étape qui prend place juste après la fin de la première fermentation. On assemblera parfois des dizaines de vins clairs issus de récoltes, de parcelles et de cépages différents pour produire un champagne. Cette étape requiert une grande attention et un immense savoir-faire car il est extrêmement difficile de prévoir le résultat final pour un champagne qui ne sera souvent consommé que des années plus tard. Le vin ainsi assemblé constitue alors la base qui sera soumise à la « prise de mousse », une seconde fermentation alcoolique destinée à conférer au champagne son indispensable effervescence.

#### **1.1.4 La prise de mousse, une seconde fermentation alcoolique en milieu clos**

Une fois l'assemblage réalisé, on rajoute à ce vin de base du sucre (généralement 24 grammes par litre de vin) et des levures. Le vin de base assemblé et sucré est alors versé dans d'épaisses bouteilles, généralement scellées par des capsules identiques à celles qui obturent les bouteilles de bière (figure 1.5). Les bouteilles sont ensuite disposées à l'horizontale dans une cave dont la température (12 à 14°C) et l'hygrométrie demeurent constantes (figure 1.6). On laisse le vin fermenter lentement une seconde fois, afin qu'il produise à nouveau de l'éthanol et du gaz carbonique.

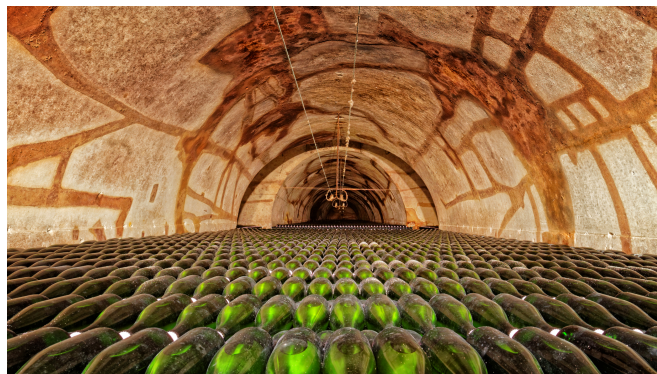
La consommation du sucre par les levures entraîne une augmentation du degré volu-



mique d'alcool de 1.4% environ dans le vin (qui atteint ainsi son degré alcoolique final de l'ordre de 12.5%). Cette seconde fermentation alcoolique produit quant à elle presque 12 grammes de  $\text{CO}_2$  par litre de vin, soit l'équivalent de 5 litres de  $\text{CO}_2$  gazeux (sous 1 bar et à 20°C) par bouteille de 75 cl [1, 2]. Au cours de la prise mousse, un équilibre thermodynamique s'établit alors progressivement entre les vapeurs de gaz carbonique qui restent piégées sous pression dans l'espace de tête de la bouteille et le gaz carbonique qui se dissout lentement au sein de la phase liquide. En fin de prise de mousse, et à 12°C, la pression dans la bouteille close est de l'ordre de 6 bars. Sous cette forte pression partielle de  $\text{CO}_2$  gazeux, ce sont presque  $11.5 \text{ gL}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  qui envahissent la phase liquide et demeurent ainsi à l'état dissous, sans possibilité de s'en échapper tant que la bouteille reste close et sous pression. De plus, la capacité du gaz carbonique à se dissoudre dans le vin étant très dépendante de la température (la solubilité d'un gaz diminue lorsque la température du liquide augmente), la pression dans une bouteille de champagne dépend drastiquement de la température du vin. Pour le calcul précis de la dépendance en température de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans la bouteille close, on pourra se référer à l'Annexe A.1.



*Figure 1.5 – Le vin de base entame une seconde fermentation alcoolique (la prise de mousse) dans d'épaisses bouteilles généralement scellées par des capsules identiques à celles qui obturent les bouteilles de bière [1]. (Virginie Thollin/Editions Ellipses)*



*Figure 1.6 – La seconde fermentation à lieu à l'abri de la lumière, dans la fraîcheur des caves champenoises, comme ici dans les caves de la maison Pol Roger, à Epernay [1]. (Emmanuel Goulet/Editions Ellipses)*

### 1.1.5 Le vieillissement sur lies

Les levures ne survivent pas à la prise de mousse, qui s'achève au bout de quelques semaines. Faute de nourriture (le sucre a été consommé en totalité par les levures pour produire de l'alcool et du gaz carbonique), les levures meurent progressivement, mais le champagne continue de vieillir tranquillement dans la fraîcheur des caves pendant au minimum quinze mois. Cette étape de vieillissement au contact des cellules de levures mortes (on parle de vieillissement « sur lies ») peut durer plusieurs années et même plusieurs décennies pour les cuvées les plus prestigieuses [3–5]. Au cours de cette période, les cellules de levure se dégradent par un processus appelé autolyse des levures. Des matières azotées diffusent littéralement hors des levures mortes pour envahir progressivement le vin, apportant alors des arômes nouveaux et complexes au champagne. Les levures mortes finiront même par disparaître en totalité pour de très longues durées de vieillissement sur lies (figure 1.7). Après une vingtaine d'années de vieillissement, le champagne exhale des notes grillées, torréfiées. Puis, après 30-35 ans, il acquiert des arômes nobles de café et même de truffe pour certains très vieux millésimes [6, 7].



*Figure 1.7 – Un vieillissement sur lies prolongé permet littéralement aux levures mortes de se décomposer et de se fondre dans le vin, apportant ainsi finesse et complexité aromatique au champagne [5]. (Dom Pérignon/LVMH)*

Lors du vieillissement sur lies, un autre phénomène d'importance vient se greffer. La capsule (ou parfois même le bouchon en liège) qu'on utilise pour obturer la bouteille lors de cette étape n'est pas absolument hermétique aux échanges gazeux. La bouteille étant sous une pression très élevée de gaz carbonique, du  $\text{CO}_2$  va progressivement s'en échapper au fil des ans. La pression de gaz carbonique au sein de la bouteille va donc diminuer progressivement. En retour, la concentration en  $\text{CO}_2$  dissous du champagne diminuera aussi, conformément à l'équilibre de Henry. Connaissant la perméabilité de la capsule ou du bouchon qui obstrue la bouteille lors de cette étape, on peut anticiper la décroissance progressive, au fil des ans, de la concentration en gaz carbonique dissous dans le champagne (figure 1.8). Cette décroissance progressive de la concentration en  $\text{CO}_2$  dissous dans le

champagne lors du vieillissement sur lies aura d'ailleurs des conséquences importantes sur la taille et le nombre de bulles produites lors de la dégustation [8].

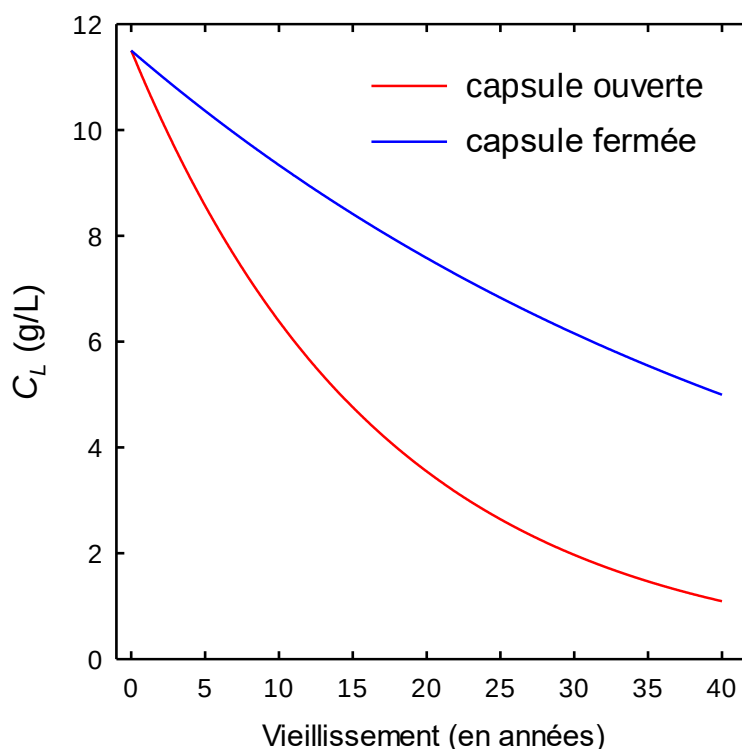


Figure 1.8 – En fonction de la perméabilité de la capsule qui scelle la bouteille (on parle alors de capsules plutôt ouvertes ou bien plutôt fermées), il est possible de prédire l'évolution temporelle de la concentration en  $\text{CO}_2$  dissous dans le champagne lors du vieillissement sur lies, pour un champagne tiré à  $24 \text{ gL}^{-1}$  de sucre au moment de la prise de mousse [1]. (Gérard Liger-Belair/Editions Ellipses)

### 1.1.6 Remuage et dégorgement

Lorsque le vieillissement sur lies prend fin, un problème demeure. Il faut se débarrasser des cellules de levure mortes, faute de quoi le champagne serait trouble au moment de le consommer [1, 5–7]. On utilise alors la technique du remuage. L'objectif du remuage est de clarifier le vin en stockant le dépôt de levures mortes dans le col de la bouteille. Les bouteilles sont placées sur des pupitres, le goulot incliné vers le bas. Chaque jour le remueur leur donnera un léger mouvement de rotation en redressant peu à peu la bouteille afin que le dépôt descende progressivement dans le col (figure 1.9). Aujourd'hui, des machines automatiques existent qui tendent à remplacer la main de l'homme. Ce sont les gyropalettes (figure 1.10).

L'étape suivante s'appelle le dégorgement. Le dégorgement consiste à congeler le col de chaque bouteille, créant ainsi un bouchon de glace qui emprisonne les levures mortes dans le goulot. Les bouteilles sont alors décapsulées une à une. Le bouchon de glace



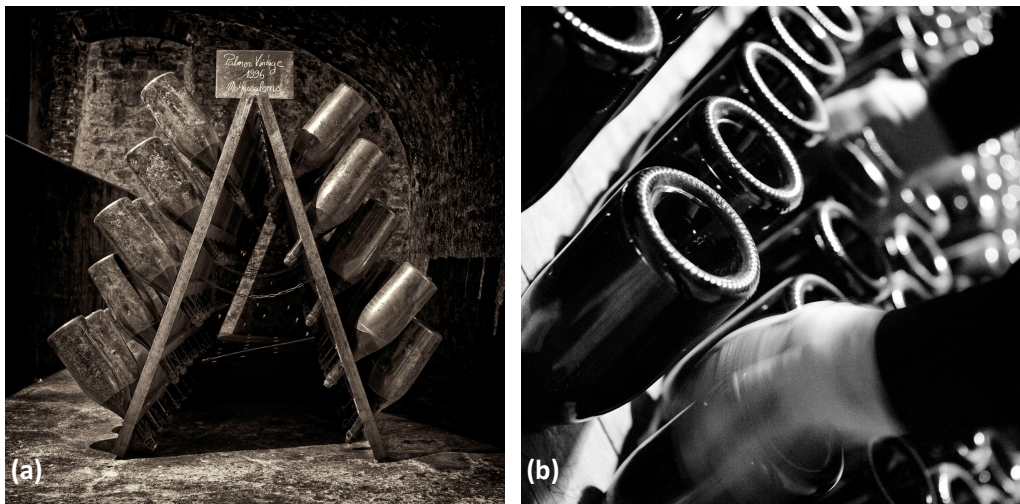


Figure 1.9 – Une fois le vieillissement sur lies achevé, les bouteilles sont disposées sur des pupitres, le goulot vers le bas, comme ici dans les caves de la maison de champagne Palmer & Co, à Reims (a). (Emmanuel Goulet/Editions Ellipses); le remuage manuel est encore utilisé aujourd’hui pour quelques cuvées et flacons de prestige (b) [1]. (Dom Pérignon/LVMH)



Figure 1.10 – Jadis exclusivement manuel, le remuage des bouteilles est aujourd’hui largement automatisé à l’aide des gyro-palettes [1]. (Rohrscheid et Michel Guillard/Collection CIVC)

qui piège les levures se retrouve naturellement chassé par la très forte pression de gaz carbonique hors du goulot de la bouteille. Jadis, cette étape était également réalisée à la main, avant d’être automatisée. Une petite quantité de vin est fatalement perdue au cours du dégorgement ; elle doit donc être remplacée pour remettre chaque bouteille à niveau, ce qui nous amène à l’ultime étape de l’élaboration du champagne : le dosage.

### 1.1.7 Le dosage

Cette opération consiste à ajouter une petite quantité de « liqueur » (un mélange de sucres et de vieux vins) dans la bouteille pour remplacer le liquide perdu lors du dégorgement [1,6,7]. Chaque élaborateur de champagne détient sa formule secrète pour concocter cette liqueur d’expédition. Le caractère du champagne figurant sur l’étiquette – allant de l’extra brut (très sec) au doux (plutôt moelleux) – dépend de la quantité de sucre ajoutée lors de cette étape (tableau 1.1). Les bouteilles sont ensuite rapidement rebouchées avec

*Tableau 1.1 – La teneur en sucre en fonction du type de vin [9].*

| Caractère du champagne | Teneur en sucre ( $\text{g L}^{-1}$ ) |
|------------------------|---------------------------------------|
| Extra-brut             | 0 – 6                                 |
| Brut                   | < 12                                  |
| Extra-dry              | 12 – 17                               |
| Sec                    | 17 – 32                               |
| Demi-sec               | 32 – 50                               |
| Doux                   | > 50                                  |

un bouchon en liège qui va permettre à l’équilibre thermodynamique du gaz carbonique de se recréer dans la bouteille close (figure 1.11). Elles sont ensuite « muselées » à l’aide d’un fil d’acier galvanisé (pour empêcher les bouchons d’être expulsés sous l’effet de la pression) et étiquetées. En quelques heures, la pression de  $\text{CO}_2$  est rétablie dans les bouteilles à une valeur néanmoins légèrement plus faible que celle atteinte à la fin de la prise de mousse, car l’opération du dégorgement a fait perdre un peu de gaz carbonique au système [5]. Les bouteilles se reposent ensuite pendant deux mois environ afin de permettre une bonne homogénéisation de la liqueur au sein du champagne. Elles sont alors enfin prêtes à être commercialisées et dégustées.



*Figure 1.11 – Une fois dégorgées, les bouteilles sont dosées, puis rebouchées avec un bouchon de liège, dont les propriétés mécaniques assurent une parfaite étanchéité de la bouteille, tout en permettant au vin de s’oxyder lentement au fil des ans [1]. (Kumasewaga/Collection CIVC)*

### **1.1.8 La composition chimique et la viscosité d’un champagne prêt à déguster**

Au sens strictement chimique, le champagne s’apparente donc à une solution hydroalcoolique complexe, saturée en  $\text{CO}_2$  dissous, acide (son pH est de l’ordre de 3) et de force ionique  $0.02 \text{ molL}^{-1}$ . Sa densité est proche de celle de l’eau. Sa composition chimique fine varie bien entendu d’un terroir et d’une année à l’autre, en fonction de la qualité de la vendange. Sa composition fine varie également au cours du vieillissement sur lies. Le tableau 1.2 présente néanmoins la composition chimique moyenne d’un vin de Champagne [10]. Le champagne diffère essentiellement de son vin de base par sa teneur en alcool légèrement plus importante (liée à la prise de mousse en bouteille), sa teneur souvent plus faible en protéines, sa teneur en sucres (apportés lors du dosage) et son contenu en  $\text{CO}_2$  dissous qui fait de lui le plus renommé des vins effervescents. Le sucre de la liqueur d’expédition est constitué principalement de saccharose. Au moment du dosage, le saccharose est soumis à une hydrolyse acide qui va libérer du glucose et du fructose en quantités équimolaires. Une fois en solution, les deux molécules se transforment en D-glucopyranose et D-fructopyranose, qui sont les formes les plus stables du glucose et du fructose en solution [11].

La viscosité de l’eau pure à  $20^\circ\text{C}$  est de  $1 \text{ mPa s}$ . Ce sont essentiellement l’éthanol, le sucre et le glycérol qui sont susceptibles d’augmenter la viscosité d’un champagne d’environ 50 % par rapport à celle de l’eau pure [1]. Les différents vins effervescents produits autour du monde présentent des degrés alcooliques, des teneurs en glycérol et des dosages en sucre

Tableau 1.2 – Composition chimique moyenne d'un vin de Champagne [10].

| Espèces chimiques             | Concentration                      |
|-------------------------------|------------------------------------|
| Eau                           | solvant                            |
| Éthanol                       | $\approx 12.5\%v/v$                |
| CO <sub>2</sub>               | $10 - 12 \text{ g L}^{-1}$         |
| Glycérol                      | $\approx 5 \text{ g L}^{-1}$       |
| Acide tartrique               | $\approx 2.5 - 4 \text{ g L}^{-1}$ |
| Acide lactique                | $\approx 4 \text{ g L}^{-1}$       |
| Sucres                        | $10 - 50 \text{ g L}^{-1}$         |
| Protéines                     | $\approx 5 - 10 \text{ mg L}^{-1}$ |
| Polysaccharides               | $\approx 200 \text{ mg L}^{-1}$    |
| Polyphénols                   | $\approx 100 \text{ mg L}^{-1}$    |
| Acides aminés                 | $0.8 - 2 \text{ mg L}^{-1}$        |
| Composés organiques volatiles | $\approx 700 \text{ mg L}^{-1}$    |
| Lipides                       | $\approx 10 \text{ mg L}^{-1}$     |
| K <sup>+</sup>                | $200 - 450 \text{ mg L}^{-1}$      |
| Ca <sup>2+</sup>              | $60 - 120 \text{ mg L}^{-1}$       |
| Mg <sup>2+</sup>              | $50 - 90 \text{ mg L}^{-1}$        |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | $\approx 200 \text{ mg L}^{-1}$    |
| Cl <sup>-</sup>               | $\approx 10 \text{ mg L}^{-1}$     |

très variables, selon leur région d'origine et/ou leur mode d'élaboration. La viscosité d'un vin est logiquement d'autant plus élevée que sa teneur en alcool, en glycérol et en sucres est importante. La viscosité d'un liquide varie également de façon très significative avec sa température. Elle tend à diminuer lorsque la température augmente. La variation de la viscosité d'un champagne brut standard (Pommery, Marne) avec la température a été mesurée par Liger-Belair et al [12] entre 5°C et 15°C. La viscosité dynamique du champagne décroît exponentiellement avec la température selon une loi de type Arrhenius :

$$\eta(T) \approx 1.08 \times 10^{-7} \exp(2806/T) \quad (1.2)$$

où la viscosité dynamique  $\eta$  s'exprime en Pa s et la température absolue  $T$  s'exprime en K.



## 1.2 Du débouchage de la bouteille à l'éclatement d'une bulle

### 1.2.1 Lorsque le bouchon saute

Lorsque le bouchon saute, le volume de gaz carbonique initialement sous pression dans le col de la bouteille se détend brutalement dans l'air ambiant et sa température chute alors de façon concomitante sous l'effet d'une détente adiabatique. Sur la figure 1.12, on peut voir la pression qui règne dans une bouteille de 75 cL (encore bouchée), ainsi que la température atteinte par le volume de gaz carbonique qui se détend, en fonction de la température de ladite bouteille [13]. De façon assez contre-intuitive, le gaz détendu se re-

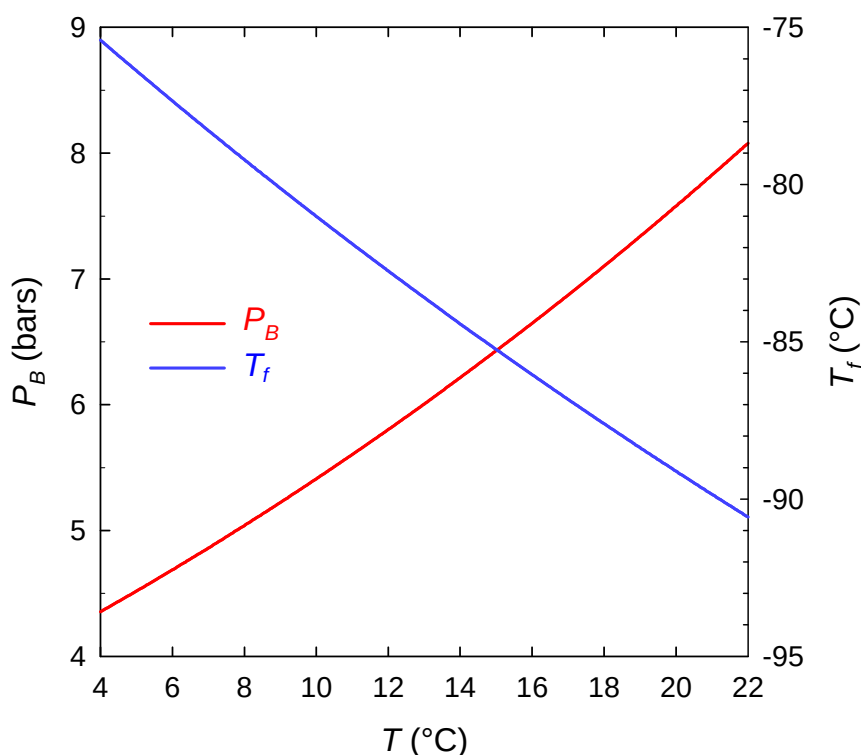


Figure 1.12 – Pression partielle  $P_B$  de  $\text{CO}_2$  qui règne dans la bouteille encore bouchée (en rouge) et température  $T_f$  atteinte par le nuage de gaz carbonique qui se détend lorsque le bouchon saute (en bleu), en fonction de la température initiale  $T$  de la bouteille [13]. (Gérard Liger-Belair/Editions Ellipses)

froidit à une température d'autant plus basse que la température du champagne est élevée. La figure 1.13 illustre les phénomènes qui surviennent au voisinage du bouchon qui saute pour deux bouteilles stockées respectivement à 6 et 20°C [13]. Pour mieux comprendre les phénomènes en jeu lors du débouchage, examinons le diagramme de phase du  $\text{CO}_2$  qui apparaît sur la figure 1.14. Sous une pression de 1 bar, on constate que le  $\text{CO}_2$  reste gazeux au-dessus d'une température de -78.5°C. En dessous de cette température et sous 1 bar, le  $\text{CO}_2$  existe sous sa forme solide (la glace carbonique). Pour la bouteille à 6°C



et sous 4.5 bars, le nuage de gaz carbonique qui se détend voit sa température chuter à  $-77^{\circ}\text{C}$ . Il ne fait donc pas encore assez froid pour que le  $\text{CO}_2$  gazeux change de phase. Cependant, en se détendant, le nuage de  $\text{CO}_2$  refroidit l'air ambiant et la vapeur d'eau qu'il contient. Celle-ci se condense alors en un brouillard de gouttelettes micrométriques qui diffusent la lumière ambiante, conférant ainsi au panache de condensation une teinte blanchâtre caractéristique de la diffusion de Mie [13]. Dans le cas de la bouteille à  $20^{\circ}\text{C}$  et sous presque 8 bars, le nuage de gaz carbonique détendu voit maintenant sa température chuter à  $-89^{\circ}\text{C}$ , dans la zone du diagramme de phase où le  $\text{CO}_2$  existe sous sa forme solide. Selon Liger-Belair et al. [13, 14], le nuage bleu azur qui accompagne le débouchage des bouteilles à  $20^{\circ}\text{C}$  serait la signature de la transformation des vapeurs de  $\text{CO}_2$  en cristaux de neige carbonique. Ces cristaux, largement submicrométriques diffuseraient alors la lumière ambiante préférentiellement dans les petites longueurs d'onde du spectre visible (et donc vers le bleu), selon le régime dit de Rayleigh, faisant ainsi apparaître un nuage de condensation bleu azur [14].



*Figure 1.13 – Observation, à l'aide d'une caméra rapide (Phantom Flex – Vision Research, USA), des phénomènes qui accompagnent le débouchage de deux bouteilles stockées respectivement à  $6^{\circ}\text{C}$  (a) et à  $20^{\circ}\text{C}$  (b) [13]. (Gérard Liger-Belair/Editions Ellipses)*

### 1.2.2 Le service du champagne

Une fois la bouteille débouchée, le champagne revient à la pression ambiante de 1 bar. Le  $\text{CO}_2$  dissous doit inexorablement s'échapper du champagne pour rétablir son équilibre

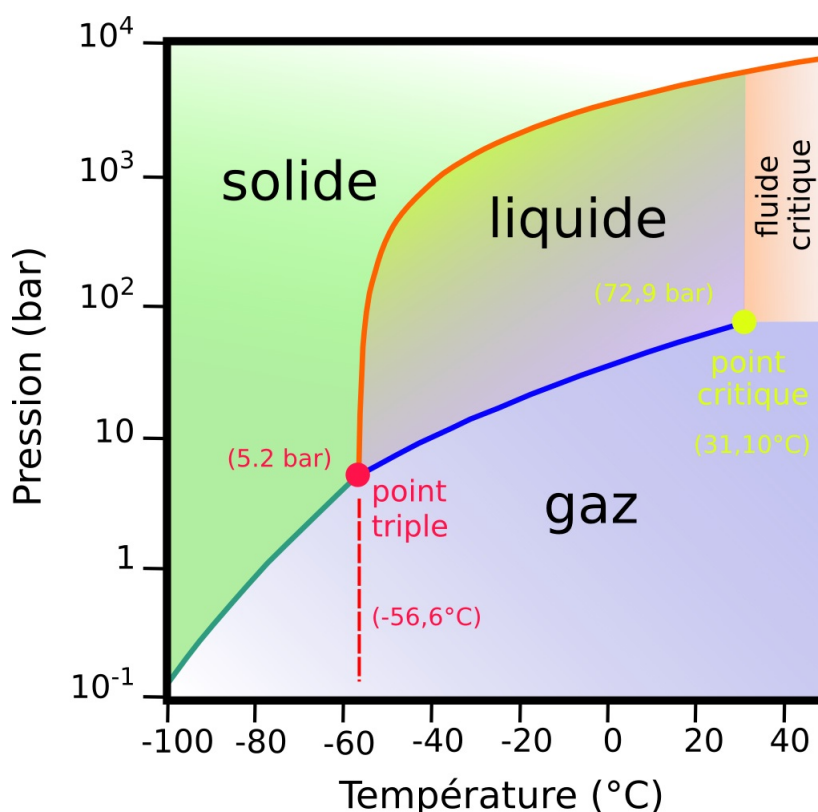


Figure 1.14 – Diagramme de phase pression-température du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). (Daniel Cordier)

thermodynamique vis-à-vis de la pression partielle de gaz carbonique dans l'air ambiant. Conformément à la loi de Henry, cette pression partielle étant de l'ordre de 400 ppm, c'est la quasi-totalité du  $\text{CO}_2$  dissous dans le champagne qui va progressivement ressortir du champagne pour rejoindre l'atmosphère (soit l'équivalent de grosso modo 5 litres de gaz carbonique pour une bouteille de 75 cL de champagne qui a classiquement effectué sa prise de mousse avec  $24 \text{ gL}^{-1}$  de sucre). On dit que le champagne devient *sursaturé* en gaz carbonique. Lorsque vous inclinez la bouteille au moment du service, le champagne s'écoule hors du goulot sous l'action de la gravité et envahit progressivement la flûte. Cette mise en mouvement du champagne lors du service génère de fortes turbulences, qui accélèrent l'échappement du gaz carbonique hors du champagne (par diffusion moléculaire). Il a été démontré que pendant les quelques secondes du service, le champagne perd jusqu'à 40% du  $\text{CO}_2$  dissous qu'il contenait lorsqu'il était encore dans la bouteille close [15]. De fait, une fois le champagne servi dans une flûte, le dégustateur porte en bouche un champagne appauvri en  $\text{CO}_2$  dissous. Sa concentration n'est plus du tout de l'ordre de 11 à  $12 \text{ gL}^{-1}$ , mais plutôt de l'ordre de 6 à  $9 \text{ gL}^{-1}$  selon la température du champagne et la forme du verre [15–17].

En filmant le service du champagne dans une flûte à l'aide d'une caméra dotée d'un capteur sensible à la lumière infrarouge [15, 18], il est d'ailleurs possible de visualiser les volutes de gaz carbonique qui s'en échappent (figure 1.15). On remarque que ce gaz car-

bonique, nettement plus dense que l'air, s'écoule le long des parois de la flûte.

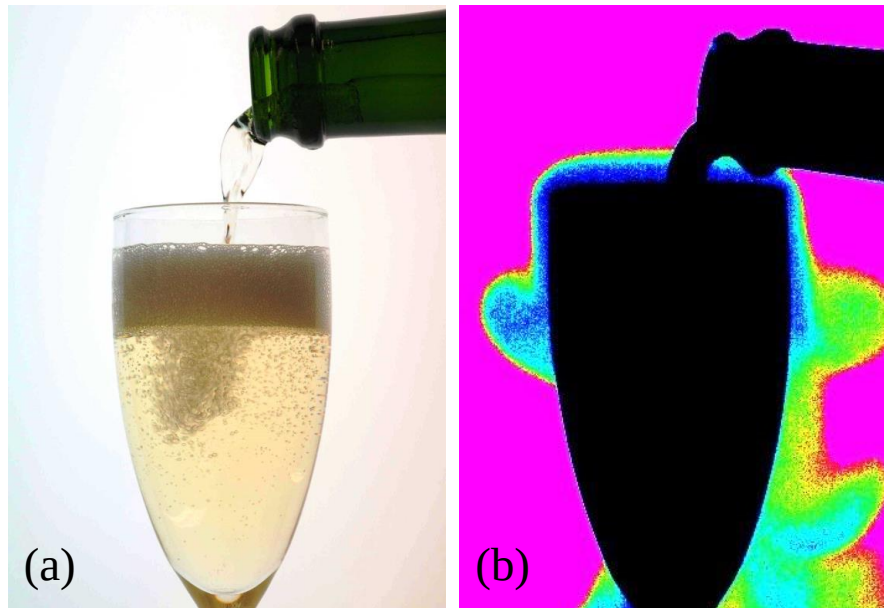
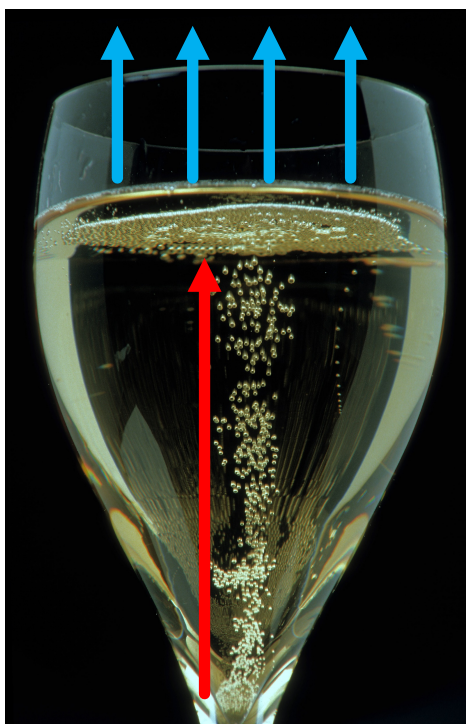


Figure 1.15 – Le gaz carbonique dissous qui s'échappe massivement lors de l'étape du service est invisible à l'œil nu (a), mais les vapeurs de  $\text{CO}_2$  apparaissent bel et bien si on filme la scène à l'aide d'une caméra sensible à la lumière infrarouge (b) [1]. (Equipe Effervescence/GRESPI)

### 1.2.3 La nucléation des bulles dans une flûte

Une fois le champagne servi dans la flûte, le  $\text{CO}_2$  dissous continue de s'en échapper inexorablement. La surface libre du champagne qui sépare le milieu liquide de l'air libre constitue bien entendu une échappatoire idéale pour le gaz carbonique dissous qui doit rejoindre l'atmosphère. Ce dégazage par diffusion à travers la surface libre est absolument invisible à l'œil nu mais demeure très important en quantité. D'une manière générale, plus la surface du contenant est grande et plus cette voie de dégazage sera importante. Il a été montré que dans une flûte étroite présentant une effervescence « classique » (comme sur la figure 1.16), environ 80 % du gaz carbonique dissous s'échappe par la surface du champagne, contre grosso modo 20 % qui s'échappe sous forme de bulles [19].

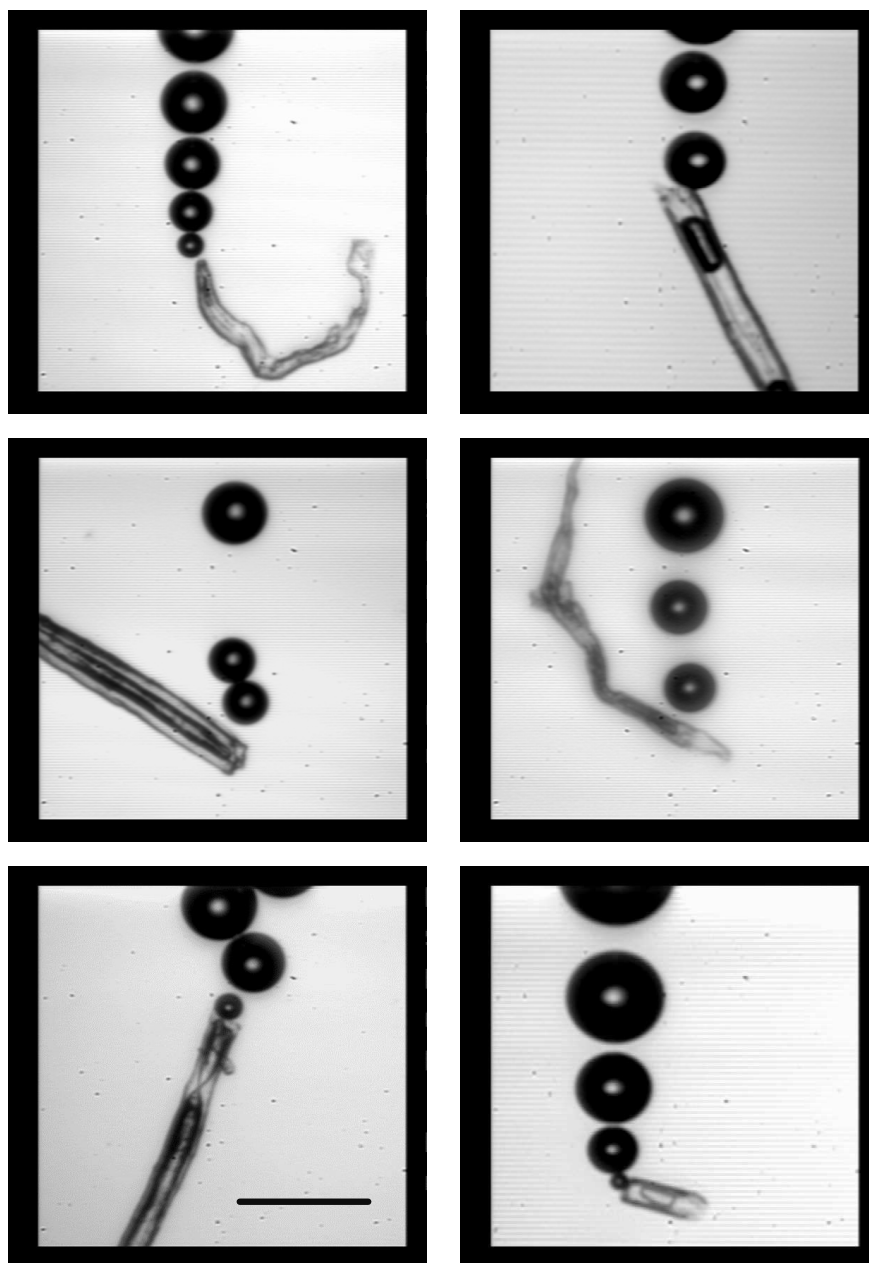
La théorie de la nucléation nous apprend que des bulles ne peuvent se former et croître librement dans un liquide sursaturé en gaz dissous comme le champagne, que si et seulement si des germes gazeux dont le rayon dépasse une valeur minimale (dite critique) préexistent au cœur du fluide (Annexe A.2). Les physiciens parlent d'un processus de *nucléation hétérogène non-classique* de bulles [20]. Dans le cas d'un champagne fraîchement servi, ce rayon critique est de l'ordre de  $0.2 \mu\text{m}$ . Dans la majorité des cas, les germes gazeux qui jouent le rôle de site de nucléation sont piégés dans des structures tubulaires creuses, longues de quelques dizaines de micromètres et dont l'ouverture est de quelques



*Figure 1.16 – Dans une flûte de champagne présentant une effervescence « standard », environ 80% du gaz carbonique s'échappe par la surface du champagne (flèches bleues) contre grosso modo 20 % qui s'échappe sous forme de bulles (flèche rouge) [19]. (Collection CIVC)*

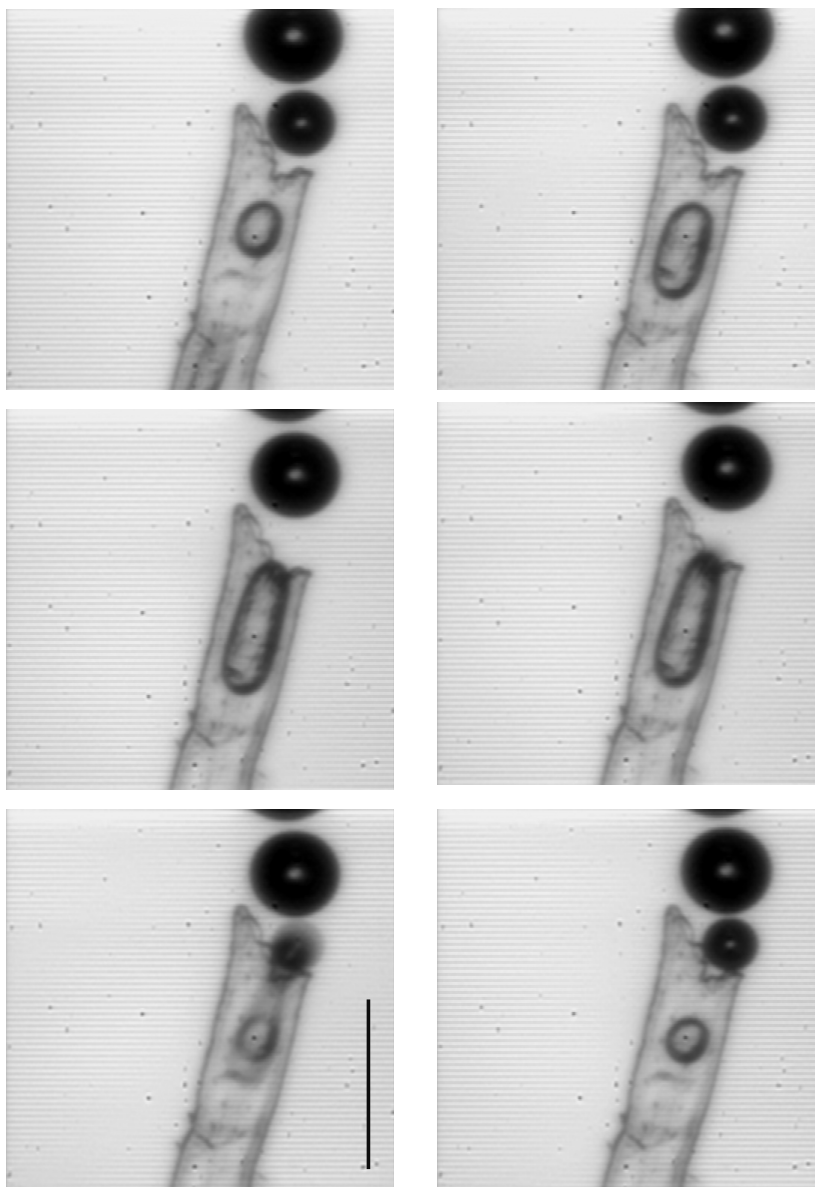
micromètres seulement [21–25]. Il s'agit le plus souvent de fibres de cellulose, en suspension dans l'air ou bien abandonnées par le chiffon destiné à essuyer le verre et qui se sont déposées à la surface du verre (figure 1.17).

Avant de se retrouver immergées dans le champagne, ces petites fibres de cellulose baignaient dans l'air ambiant. Une fois immergées dans le champagne, les propriétés géométriques et physiques de ces fibres creuses leurs permettent de piéger en leur sein une ou plusieurs poches d'air, conformément au modèle de piégeage de Liger-Belair et al [24]. Ces minuscules poches d'air seront donc autant d'échappatoires dans lesquelles le  $\text{CO}_2$  dissous pourra migrer, toujours par diffusion moléculaire, fuyant ainsi le champagne pour rejoindre l'atmosphère sous forme de bulles [8, 24]. La figure 1.18 illustre le processus de nucléation de bulles à partir d'une fibre de cellulose [8]. On constate d'ailleurs aisément que le germe gazeux piégé dans cette minuscule fibre présente bien un rayon de courbure très supérieur au rayon critique théorique évalué à environ  $0.2 \mu\text{m}$ . Une fibre standard de quelques micromètres d'ouverture pourra émettre plusieurs dizaines de milliers de bulles avant que la concentration en  $\text{CO}_2$  dissous ne devienne trop faible ( $\approx 2\text{-}3 \text{ gL}^{-1}$ ), interdisant finalement la diffusion du gaz carbonique dissous du cœur du champagne vers le germe gazeux piégé dans la fibre [5, 8].



*Figure 1.17 – Les bulles naissent par nucléation hétérogène non-classique, à partir de germes gazeux piégés dans de minuscules particules accrochées à la surface du verre [22] (barre = 100  $\mu\text{m}$ ). (Gérard Liger-Belair)*





*Figure 1.18 – Séquence vidéo qui illustre la production d’une bulle de gaz carbonique à partir d’une minuscule fibre de cellulose accrochée à la surface d’une flûte de champagne [8] (barre = 20  $\mu\text{m}$ ). (Gérard Liger-Belair)*

### 1.2.4 Des flûtes gravées au laser pour provoquer l'effervescence

Beaucoup de verriers proposent aujourd'hui des flûtes gravées destinés à la dégustation du champagne et des vins effervescents [1, 26, 27]. Ces flûtes sont généralement gravées en leur fond d'un petit motif circulaire susceptible de provoquer l'effervescence, comme sur la figure 1.19. Ce motif est le plus souvent généré par une succession d'impacts laser, rendus visibles par microscopie optique. Chaque impact laser fait fondre le verre en surface. En se refroidissant, la zone d'impact développe un réseau de microfissures qui favorisent le piégeage de poches d'air au moment où le champagne est servi dans le verre, permettant ainsi la production répétitive de bulles. Dans le jargon des sommeliers on parle parfois de « point mousse ». L'effervescence provoquée par ces gravures au laser est alors qualifiée d'artificielle, par opposition à l'effervescence naturelle lorsque le verre n'a pas subi de traitement particulier. L'emploi de ces verres gravés au laser peut se justifier lorsque l'on a pour habitude de passer les verres au lave-vaisselle et de les stocker la tête en bas sans les essuyer. En effet, ce mode de lavage ne permet pas aux minuscules fibres de cellulose d'envahir le verre et de jouer le rôle de sites de nucléation naturels.

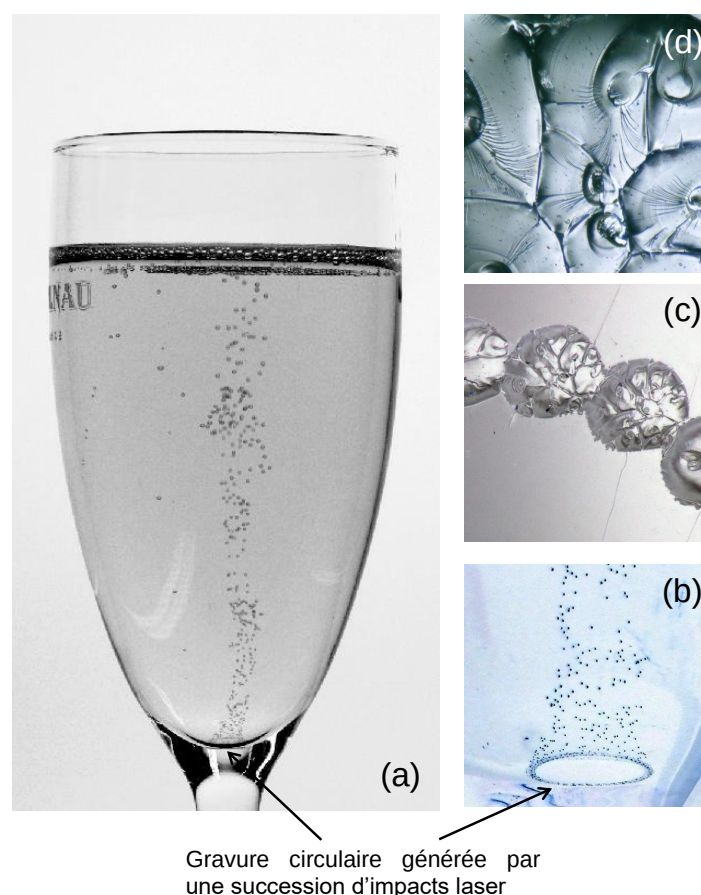


Figure 1.19 – Les flûtes gravées permettent la production de bulles à partir de microfissures généralement produites par une succession d'impacts laser [26, 27]. (Gérard Liger-Belair/Editions Ellipses)

### 1.2.5 L'ascension des bulles vers la surface

Une fois détachée du germe gazeux qui lui a donné naissance, la bulle de champagne est encore invisible à l'œil nu. Sous l'effet de la poussée d'Archimède, la bulle entame alors son ascension vers la surface. L'observation attentive à l'œil nu nous enseigne que les bulles grossissent pendant leur parcours vers la surface du champagne. Là encore, cette croissance des bulles en cours d'ascension est due à la diffusion des molécules de gaz carbonique dissous, du vin (riche en CO<sub>2</sub> dissous) vers la couche limite (pauvre en CO<sub>2</sub> dissous) qui entoure les bulles [19]. Les bulles vont donc progressivement grossir et accélérer au cours de leur ascension, puisque la poussée d'Archimède ressentie par une bulle est directement proportionnelle à son propre volume. Or, puisque les bulles sont émises de façon répétitive à partir de ces petites particules, il en résulte des petits trains de bulles verticaux, très caractéristiques de la dégustation du champagne et des vins effervescents (figure 1.20).

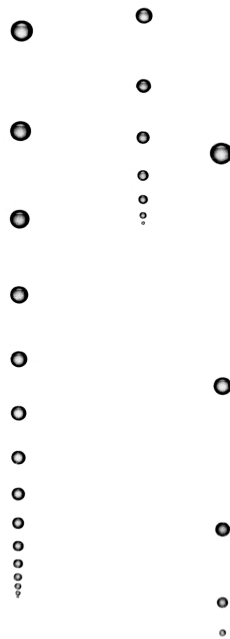


Figure 1.20 – Trois trains de bulles qui grossissent et accélèrent en remontant le long des parois d'une flûte de champagne [1]. (Gérard Liger-Belair)

En combinant les lois de la mécanique des fluides et de la diffusion, Liger-Belair [19] a proposé le modèle ci-dessous qui rend compte de la dépendance avec quelques paramètres physico-chimiques du vin de la vitesse de grossissement ( $k$ ) d'une bulle submillimétrique qui remonte sous l'effet de la poussée d'Archimède dans un liquide chargé en CO<sub>2</sub> dissous :

$$k = \frac{dr}{dt} \approx 0,63 \frac{RT}{P} D^{2/3} \left( \frac{2\rho g}{9\eta} \right)^{1/2} (c_L - c_0) \quad (1.3)$$



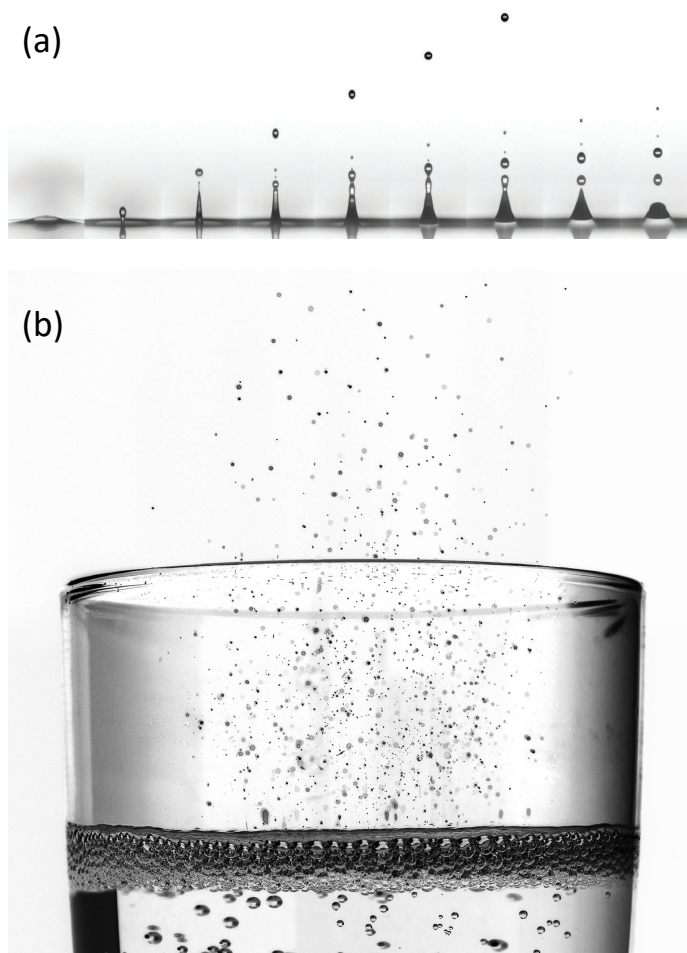
où  $r$  est le rayon de la bulle montante (en m),  $t$  est le temps (en s),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  est la température (en K),  $P$  est la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans la bulle (proche de 105 Pa lorsque la bulle dépasse quelques dizaines de m),  $D$  est le coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  en phase liquide (en  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $\rho$  est la masse volumique du liquide (en  $\text{kg m}^{-3}$ ),  $g$  est l'accélération de la gravité ( $\approx 9.8 \text{ m s}^{-2}$ ),  $\eta$  est la viscosité dynamique du liquide (en Pas),  $c_L$  est la concentration du liquide en  $\text{CO}_2$  dissous (en  $\text{mol m}^{-3}$ ), et  $c_0$  est la concentration du liquide en  $\text{CO}_2$  dissous en équilibre de Henry avec la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans la bulle (en  $\text{mol m}^{-3}$ ).

In fine, la cinétique de formation des bulles à partir des sites de nucléation ainsi que la vitesse de grossissement des bulles en cours d'ascension sont deux phénomènes qui dépendent directement de la mobilité des molécules de  $\text{CO}_2$  dissous au sein de la phase liquide, et donc de leur coefficient de diffusion.

### 1.2.6 Un aérosol de gouttelettes chargées d'arômes

Au cours d'une dégustation de champagne qui ne dure que quelques minutes, des dizaines de milliers de bulles rejoignent la surface où elles éclatent, libérant ainsi le gaz carbonique et les molécules aromatiques volatiles dont elles se sont chargées pendant leur ascension dans la flûte. Mais leur action ne s'arrête pas là. En éclatant, chaque petite bulle projette également un mince filet de champagne susceptible de catapulter de minuscules gouttelettes plusieurs centimètres au-dessus de la surface du verre. Voilà l'origine du pétilllement très caractéristique qui accompagne la dégustation du champagne et des vins effervescents, comme illustré sur les clichés de la figure 1.21 [28, 29]. Ghabache et al [30] puis Berny et al [31] ont montré que ces myriades de gouttelettes qui jaillissent à haute vitesse au-dessus de la surface du verre s'évaporent en partie, permettant ainsi une libération encore bien plus efficace des arômes d'un vin effervescent. Selon de récentes estimations, il semblerait que cet aérosol de champagne soit susceptible d'évaporer à lui seul environ dix fois plus de liquide (et donc de molécules volatiles) que la surface du disque de champagne dans la flûte [30, 32].

Or, la cinétique d'évaporation des molécules volatiles (via la surface cumulée offerte par ces myriades de gouttelettes qui jaillissent au-dessus de la surface libre du champagne) dépend directement de leurs volatilités, mais aussi de leurs coefficients de diffusion respectifs. Il conviendrait donc de déterminer ces coefficients de diffusion, à commencer par celui de l'éthanol (la substance volatile ultra majoritaire), afin de quantifier aussi finement que possible l'évaporation des arômes d'un vin effervescent par cet aérosol de gouttelettes.



*Figure 1.21 – Les bulles qui éclatent à la surface d’une flûte catapultent de minuscules gouttelettes au-dessus de la surface du verre (a), créant ainsi un aérosol de champagne qui participe à l’exhalation des arômes du vin (b) [30]. (Elisabeth Ghabache/Collection CIVC)*

# **PARTIE I**

## **Méthodes théoriques et simulations numériques**



## CHAPITRE

# 2

# MODÈLES MOLÉCULAIRES ET CHAMPS DE FORCES CLASSIQUES

## Sommaire

|            |                                               |           |
|------------|-----------------------------------------------|-----------|
| <b>2.1</b> | <b>Position du problème</b>                   | <b>41</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Les modèles d'eau</b>                      | <b>41</b> |
| 2.2.1      | Modèles à 3 sites                             | 43        |
| 2.2.2      | Modèles à 4 sites                             | 47        |
| 2.2.2.1    | Le modèle TIP4P-Ew                            | 47        |
| 2.2.2.2    | Le modèle TIP4P/2005                          | 48        |
| 2.2.2.3    | Le modèle OPC                                 | 48        |
| 2.2.3      | Modèles à 5 sites                             | 49        |
| 2.2.3.1    | Le modèle TIP5P                               | 50        |
| 2.2.3.2    | Le modèle TIP5P/2018                          | 51        |
| 2.2.4      | Conclusion sur les modèles d'eau              | 51        |
| <b>2.3</b> | <b>Les modèles du CO<sub>2</sub></b>          | <b>52</b> |
| 2.3.1      | Le modèle EPM2                                | 52        |
| 2.3.2      | Le modèle TraPPE                              | 52        |
| 2.3.3      | Le modèle ZD                                  | 53        |
| 2.3.4      | Conclusion sur les modèles du CO <sub>2</sub> | 53        |

|            |                                                                            |           |
|------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2.4</b> | <b>Le modèle de l'éthanol . . . . .</b>                                    | <b>55</b> |
| <b>2.5</b> | <b>Energie potentielle d'une solution hydroalcoolique carbonatée . . .</b> | <b>56</b> |
| 2.5.1      | Interactions liantes . . . . .                                             | 56        |
| 2.5.2      | Interactions non-liantes . . . . .                                         | 57        |
| 2.5.2.1    | Interaction électrostatique . . . . .                                      | 57        |
| 2.5.2.2    | Interaction de Lennard-Jones (LJ) . . . . .                                | 58        |
| 2.5.2.3    | Règles de mélange . . . . .                                                | 58        |
| <b>2.6</b> | <b>Des modèles moléculaires à la dynamique moléculaire . . . . .</b>       | <b>59</b> |

---

## 2.1 Position du problème

Comme cela a été précisé dans l'introduction, les vins de Champagne sont des liquides constitués d'une multitude de molécules dont les plus abondantes sont l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), l'éthanol ( $\text{EtOH}$ ), le glycérol, des acides (lactique ou tartrique), des sucres (en proportions variables selon le type de vin, brut, sec ou doux) et bien évidemment du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) à l'origine du phénomène d'effervescence. En première approximation, les champagnes peuvent donc être modélisés comme des solutions hydroalcooliques carbonatées, une hypothèse confirmée par les premiers travaux menés par l'équipe Effervescence & Champagne du GSMA en 2014 [33, 34]. Dans ce chapitre, on se propose de commencer par définir les différents modèles moléculaires utilisés pour l'eau, le dioxyde de carbone et l'éthanol. On terminera ce chapitre en donnant l'expression de la surface de potentiel déduite de ces modèles.

## 2.2 Les modèles d'eau

Bien que la molécule d'eau soit chimiquement très simple, car uniquement composée de trois atomes, elle n'en reste pas moins la molécule la plus étudiée de par son omniprésence dans les systèmes biologiques et l'environnement [35]. En particulier, un très grand nombre de modèles ont été introduits pour tâcher de reproduire des propriétés structurales ou thermodynamiques de réseaux de molécules d'eau. Dans une étude récente, Guillot a montré qu'il existait 46 modèles d'eau distincts dans la littérature [36]. Ces modèles sont notamment classés en fonction de leur nombre d'atomes réels ou virtuels<sup>1</sup>, de la plus ou moins grande flexibilité de leur structure, et de leur caractère plus ou moins polarisable (voir figure 2.1). Dans les simulations réalisées au cours de ma thèse, je me suis limité à six modèles d'eau rigides non polarisables, les modèles SPC/E [37], OPC [38], TIP4P-Ew [39], TIP4P/2005 [40], TIP5P [41], et TIP5P/2018 [42].

Les modèles d'eau rigides non polarisables les plus utilisés sont composés de 3 sites (SPC [43], SPC/E, TIP3P [44]), 4 sites (TIP4P [44], TIP4P-Ew, TIP4P/2005, OPC) ou 5 sites (TIP5P, TIP5P-E [45], TIP5P/2018), même si des modèles plus sophistiqués, tels que TIP6P qui contient 6 sites, existent (voir figure 2.1). Les structures typiques correspondant aux modèles à  $n$  sites ( $n = 3 - 5$ ) sont illustrées sur la figure 2.2; les tableaux 2.1 et 2.2 rassemblent respectivement les paramètres des différents modèles d'eau et certaines propriétés thermodynamiques et de transport de l'eau communément étudiées. Comme

---

1. On parle aussi de *points* ou de *sites*.



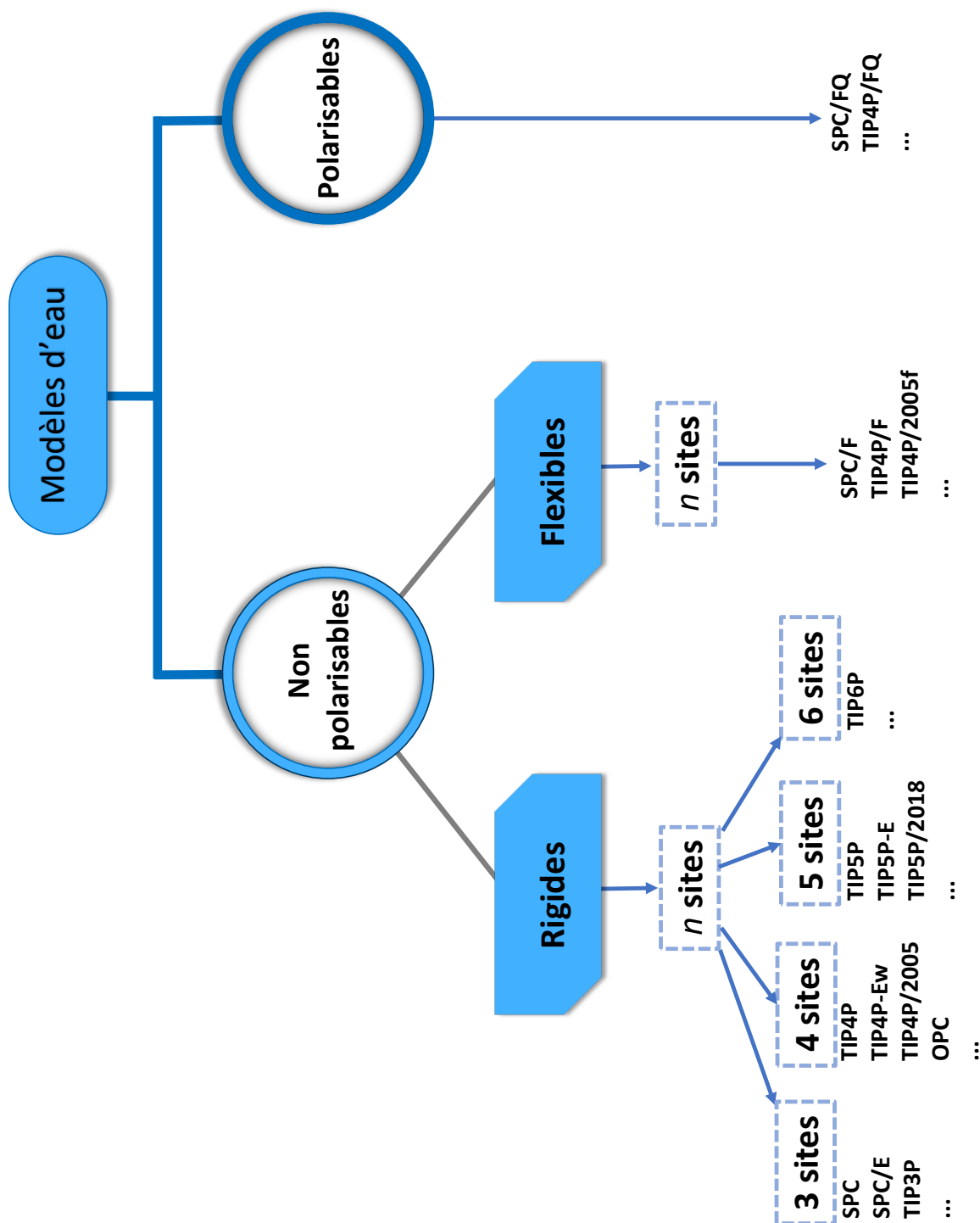


Figure 2.1 – Schéma illustrant les classifications des modèles d'eau.

l'objectif principal de mon travail est de calculer les coefficients de diffusion du  $\text{CO}_2$  dans les vins de Champagne, j'ai prêté une attention toute particulière à la précision des valeurs des coefficients d'auto-diffusion de l'eau tirées des différents modèles, excluant de facto de mon étude les modèles qui reproduisaient mal cette propriété (eg, SPC et TIP3P).

### 2.2.1 Modèles à 3 sites

Dans ces modèles, les trois sites correspondent aux trois atomes de la molécule d'eau, c'est-à-dire aux deux atomes d'hydrogène et à l'atome d'oxygène. Ces atomes sont utilisés comme centres pour le calcul des interactions électrostatiques et de Van der Waals (interaction Lennard-Jones). Le seul modèle à 3 sites que j'ai considéré est le modèle SPC/E (Extended Simple Point Charge) [37] qui correspond à une reparamétrisation du modèle SPC (Simple Point Charge) par la prise en compte d'effets de polarisation. Dans ce modèle, la charge négative ( $q_O = -0.8476$  e) est située sur l'atome d'oxygène et la charge positive est répartie de manière égale sur les deux atomes d'hydrogène ( $q_H = +0.4238$  e). Le moment dipolaire d'une molécule d'eau SPC/E ne fluctue donc pas et ce modèle est non polarisable. Le modèle SPC/E a été imaginé pour favoriser les arrangements tétraédriques de molécules d'eau en phase liquide ( $T \approx 300$  K) ce qui explique pourquoi l'angle de liaison H-O-H a été fixé à  $109.47^\circ$  alors que la valeur expérimentale de cet angle en phase gazeuse est de  $104.52^\circ$ . On verra plus tard que peu de modèles d'eau adoptent cette convention. La longueur de liaison O-H est fixée à  $0.1$  nm, proche de la valeur expérimentale en phase gazeuse qui est de  $0.09572$  nm. La structure d'une molécule d'eau SPC/E est illustrée sur la figure 2.2a.

Les molécules d'eau SPC/E interagissent entre elles par le biais d'interactions de Coulomb, dues aux charges portées par les atomes d'hydrogène et d'oxygène, et d'interactions Lennard-Jones (LJ) centrées sur les atomes d'oxygène (voir le tableau 2.1). Historiquement, les paramètres du modèle ont été ajustés à partir de simulations de dynamique moléculaire réalisées dans une boîte cubique de 216 molécules d'eau avec conditions aux bords périodiques, les interactions à longue portée étant tronquées par un rayon de coupure de  $0.9$  nm. Ce modèle est cependant très souvent utilisé dans des simulations moléculaires incluant des milliers de molécules d'eau du fait de son coût calculatoire limité et de sa capacité à reproduire de manière satisfaisante les fonctions de distribution radiale, la masse volumique et le coefficient de diffusion de l'eau liquide à température ambiante. En particulier, le coefficient d'auto-diffusion de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  est de  $2.49 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à comparer avec la valeur expérimentale de  $2.30 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .<sup>2</sup> Remarquons cependant qu'il est né-

---

2. Il existe plusieurs sources préconisant différentes valeurs pour le coefficient d'auto-diffusion de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  et 1 atm mais la valeur indiquée ici est la plus fréquemment utilisée à ma connaissance.

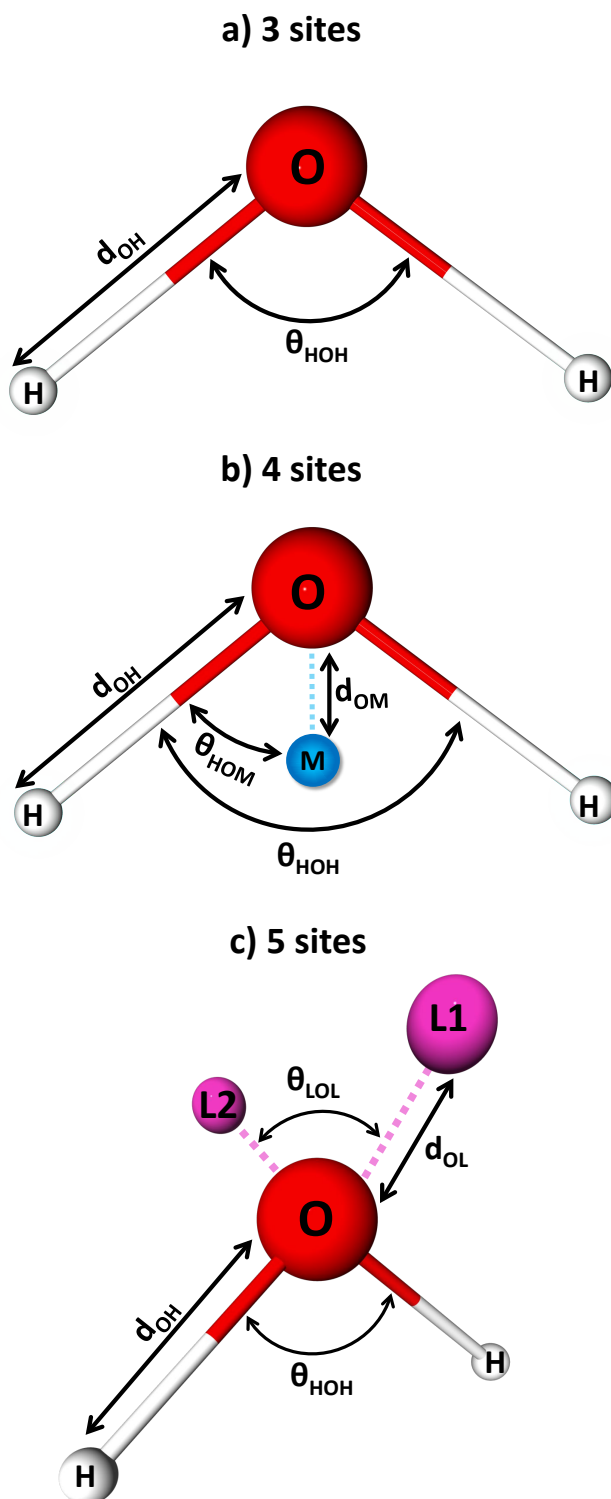


Figure 2.2 – Structures géométriques des modèles d'eau à 3 sites, 4 sites et 5 sites. L'atome d'oxygène est en rouge, ceux d'hydrogène en blanc, et les atomes virtuels en bleu (point *M* des modèles à 4 sites) ou en magenta (doublets non liants des modèles à 5 sites). Ces trois sous-figures ont été générées avec le logiciel VMD (Visual Molecular Dynamics) ou avec l'outil de visualisation moléculaire en ligne Protein Imager [46, 47].

Tableau 2.1 – Paramètres des six modèles d’eau utilisés dans mes simulations de dynamique moléculaire.

| Paramètres                                                 | SPC/E [37] | TIP4P-Ew [39] | TIP4P/2005 [40] | OPC [38] | TIP5P [41, 44] | TIP5P/2018 [42] |
|------------------------------------------------------------|------------|---------------|-----------------|----------|----------------|-----------------|
| $\sigma_{OO}$ (nm)                                         | 0.316556   | 0.316435      | 0.315890        | 0.316655 | 0.312000       | 0.314500        |
| $\epsilon_{OO}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )                    | 0.650194   | 0.680946      | 0.774908        | 0.890360 | 0.669440       | 0.790000        |
| $d_{OH}$ (nm)                                              | 0.1        | 0.09572       | 0.09572         | 0.08724  | 0.09572        | 0.09572         |
| $d_{HH}$ (nm)                                              | 0.16330    | 0.15139       | 0.15139         | 0.13712  | 0.15139        | 0.15139         |
| $d_{OM/OL}$ (nm)                                           | n.a.       | 0.0125        | 0.01546         | 0.01594  | 0.070          | 0.070           |
| $q_O$ (e)                                                  | -0.8476    | 0             | 0               | 0        | 0              | -0.641114       |
| $q_H$ (e)                                                  | 0.4238     | 0.52422       | 0.5564          | 0.6791   | 0.241          | 0.394137        |
| $q_{M/L}$ (e)                                              | n.a.       | -1.04844      | -1.1128         | -1.3582  | -0.241         | -0.073580       |
| $\theta_{HOH}$ (deg)                                       | 109.47     | 109.47        | 109.47          | 103.6    | 104.52         | 104.52          |
| $\theta_{HOM/HOL}$ (deg)                                   | n.a.       | 52.26         | 52.26           | 51.8     | —              | —               |
| $\theta_{LOL}$ (deg)                                       | n.a.       | n.a.          | n.a.            | n.a.     | 109.47         | 109.47          |
| $k_{ij}^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> nm <sup>-2</sup> )        | 345 000    | 502 416       | 502 416         | 502 416  | 502 416        | 502 416         |
| $k_{ijk}^\theta$ (kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> ) | 383        | 628.02        | 628.02          | 628.02   | 628.02         | 628.02          |

Tableau 2.2 – Echantillon de propriétés thermodynamiques et de transport de l'eau pure pour les modèles SPC/E [48, 49], TIP4P-Ew [50–52], TIP4P/2005 [40, 48, 50, 51], OPC [38], TIP5P [41, 48, 50] et TIP5P/2018 [42].

| Propriétés                                                | SPC/E | TIP4P-Ew | TIP4P/2005 | OPC   | TIP5P | TIP5P/2018 | Expérience            |
|-----------------------------------------------------------|-------|----------|------------|-------|-------|------------|-----------------------|
| $D_{25^\circ\text{C}} (10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1})$ | 2.49  | 2.4      | 2.08       | 2.30  | 2.62  | 2.34       | 2.23 [53]; 2.299 [54] |
| $T_f (\text{K})$                                          | 215   | 245.5    | 252.1      | 242   | 273.9 | —          | 273.15 [48]           |
| $T_c (\text{K})$                                          | 638.6 | 628      | 640        | —     | 521.3 | —          | 647.1 [48]            |
| $T_e (\text{K})$                                          | —     | 370      | 401        | —     | —     | —          | 373.2 [48]            |
| $TMD (\text{K})$                                          | 235   | 274      | 278        | 272   | 277   | 277        | 277 [48]              |
| $\epsilon_{liq} (298\text{K})$                            | 68    | 62       | 60         | 78.4  | 82    | 127        | 78.3 [55]             |
| $\kappa_T (10^{-6} \text{bar}^{-1})$                      | —     | —        | 46.5       | 45.5  | 41    | 48.2       | 45.85 [56]            |
| $\alpha_p (10^{-4} \text{K}^{-1})$                        | —     | —        | 2.8        | 2.7   | 6.3   | 4.2        | 2.558 [56]            |
| $C_p (\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1})$                 | 20.7  | 19.2     | 18.9       | 18    | 29.1  | 25.1       | 18.004 [57, 58]       |
| $\Delta H_{vap} (\text{kcal mol}^{-1})$                   | 11.79 | 10.58    | 10.89      | 10.57 | 10.46 | —          | 10.5176 [58]          |
| $\Delta H_{fus} (\text{kcal mol}^{-1})$                   | 0.74  | 1.05     | 1.16       | —     | 1.75  | —          | 1.44 [48]             |

cessaire d’avoir une vision critique sur les résultats obtenus à partir de différents modèles d’eau car ils n’ont pas tous les mêmes propriétés cibles permettant l’ajustement de leur paramètres. Par exemple, les propriétés cibles du modèle SPC/E sont la masse volumique et l’enthalpie de vaporisation à température ambiante.

### 2.2.2 Modèles à 4 sites

Dans les modèles à 4 sites, trois des sites correspondent aux trois atomes de la molécule d’eau auxquels on rajoute un atome virtuel, noté M, sous l’atome d’oxygène dans le plan défini par les trois atomes de la molécule d’eau (voir figure 2.2b). Les trois atomes de la molécule d’eau sont toujours les centres des interactions LJ mais les deux atomes d’hydrogène sont les seuls à porter des charges, la charge négative étant portée par l’atome virtuel M. Dans ma thèse, j’ai considéré trois modèles d’eau à 4 sites, à savoir les modèles TIP4P-Ew (Transferable Intermolecular Potential with 4 Points-Ewald) [39], TIP4P/2005 (Transferable Intermolecular Potential with 4 Points/2005) [40] et OPC (Optimal Point Charge) [38]. La structure d’une molécule d’eau à 4 sites est illustrée sur la figure 2.2b.

#### 2.2.2.1 Le modèle TIP4P-Ew

Le modèle d’eau TIP4P-Ew [39] est une reparamétrisation du modèle TIP4P [44] qui prend notamment en compte des sommations d’Ewald (d’où le suffixe “Ew”) lors de l’optimisation des paramètres ajustables du modèle, l’enthalpie de vaporisation et la masse volumique de l’eau à de nombreuses températures comprises entre 240 K et 400 K étant les propriétés cibles du modèle. Ce travail s’est appuyé sur des simulations de dynamique moléculaire réalisées dans l’ensemble  $NpT$  ( $p = 1$  atm) à partir de boîtes de simulations contenant 512 molécules d’eau, une fonction de transition étant appliquée entre 0.9 nm et 0.95 nm pour annuler les interactions LJ à longue distance.

La structure des molécules d’eau TIP4P et TIP4P-Ew est identique et correspond à la structure obtenue expérimentalement en phase gazeuse. La reparamétrisation du modèle TIP4P ne concerne donc que la distance O-M, les charges et les paramètres LJ (ie, la profondeur de puits de la paire O-O,  $\epsilon_{OO}$ , et le diamètre de paire,  $\sigma_{OO}$ ). En particulier, la charge négative portée par l’atome virtuel des molécules d’eau TIP4P-Ew est un peu plus grande que celle correspondant au modèle TIP4P (-1.04844 e au lieu de -1.040 e) et l’atome virtuel est plus proche de l’atome d’oxygène (0.125 Å au lieu de 0.150 Å), ce qui permet d’améliorer la valeur du moment dipolaire de la molécule d’eau (2.321 D au lieu de 2.177 D) par rapport aux valeurs expérimentales (2.5-3 D [59, 60]). Par ailleurs, le coefficient d’auto-diffusion de l’eau à 25°C est d’environ  $2.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , donc en meilleur accord avec la valeur expérimentale que ne l’était le modèle SPC/E.

### 2.2.2.2 Le modèle TIP4P/2005

Comme pour le modèle TIP4P-Ew, le modèle TIP4P/2005 proposé par Abascal et Vega [40] fait partie de la classe des modèles de type TIP4P, c'est-à-dire des modèles à 4 sites dont les atomes adoptent la structure de la molécule d'eau en phase gazeuse, distance O-H de 0.9572 Å et angle H-O-H de 104.52°. Cependant, l'objectif de ce modèle est plus ambitieux qu'une simple réoptimisation de paramètres pour prendre en compte des interactions de Coulomb à longue distance puisqu'il s'agit d'améliorer la description des propriétés de l'eau liquide et solide. Une description convenable des transitions de phase solide-liquide étant requise, l'ajustement des paramètres du modèle s'est appuyé sur un grand nombre de propriétés cibles qui regroupaient non seulement la température de masse volumique maximale (TMD en anglais) de l'eau, l'enthalpie de vaporisation, ou la masse volumique de l'eau liquide à température et pression ambiantes mais aussi les masses volumiques de la glace II à 123 K et 0 MPa et de la glace V à 223 K et 530 MPa ainsi que la gamme de températures auxquelles la glace III est thermodynamiquement stable à une pression de 300 MPa.

La qualité du modèle a pu être vérifiée par des simulations de dynamique moléculaire et de Monte Carlo classique dans l'ensemble  $NpT$  utilisant une boîte de simulation comprenant 360 molécules d'eau avec une distance de coupure sphérique de 0.85 nm pour les interactions longue distance<sup>3</sup>. Cette nouvelle paramétrisation du modèle TIP4P (voir le tableau 2.1) permet notamment d'améliorer significativement le diagramme de phase ( $p, T$ ) par rapport aux modèles TIP4P et TIP4P-Ew, ce qui rend ce modèle très populaire pour des applications aussi bien en phase liquide que solide [61]. En ce qui concerne le coefficient d'auto-diffusion de l'eau, sa valeur de  $2.08 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  est en bon accord avec l'expérience mais la sous-estime contrairement à la plupart des autres modèles d'eau qui ont tendance à la surestimer.

### 2.2.2.3 Le modèle OPC

Bien que le modèle OPC (Optimal Point Charge) proposé par Izadi et al. [38] soit un modèle à 4 sites il se distingue des modèles de type TIP4P par le fait que les valeurs de la liaison O-H et de l'angle H-O-H ne sont pas fixés. L'origine de ce modèle réside notamment dans la constatation que la distribution des charges d'une molécule d'eau en phase gazeuse issue de calculs de mécanique quantique est bien mieux reproduite lorsque les charges positives et négatives sont éloignées des centres atomiques. Dans ces conditions, pourquoi imposer une géométrie fixe avec des charges localisées sur ou à proximité

---

3. Cela peut paraître contradictoire d'appliquer des distances de coupure alors qu'on souhaite conserver une contribution des interactions longue distance dans l'énergie potentielle du système mais la perte d'information peut être compensée par l'application de termes correctifs, notamment dans le cas des interactions LJ.

des atomes ? Par ailleurs, l'un des objectifs du modèle OPC était également de prédire des énergies libres de solvation de petites molécules avec la précision chimique (erreur  $\text{rms} \leq 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). En effet, la capacité d'un modèle d'eau à représenter correctement les propriétés de l'eau pure n'implique en rien que ce modèle conduise à de meilleures prédictions d'énergies libres d'hydratation que des modèles plus rudimentaires ne le permettraient. En particulier, le modèle TIP3P prédit plus précisément les énergies libres d'hydratation de petites molécules neutres que les modèles TIP4P-Ew ou TIP5P qui sont pourtant sensés corriger des défauts du modèle TIP3P [62].

Pour toutes ces raisons, Izadi et al ont décidé d'aborder la construction d'un modèle d'eau sous un angle nouveau. La symétrie  $C_{2v}$  de la molécule d'eau est imposée mais les distances et angles de liaisons, ainsi que les charges ponctuelles, sont des paramètres ajustables dont les valeurs optimales doivent notamment améliorer l'accord des trois moments multipolaires de l'eau d'ordres les plus bas (dipôle, quadrupôle et octopôle) avec les données expérimentales. Notons qu'en plus de l'amélioration des moments multipolaires de l'eau, six propriétés de l'eau liquide sont utilisées comme propriétés cibles lors de l'ajustement des paramètres du modèle : la constante diélectrique statique de l'eau, sa constante d'auto-diffusion, sa chaleur de vaporisation, sa masse volumique, ainsi que la position et la hauteur du premier pic de la fonction de distribution de paires O-O.

L'aptitude du modèle OPC à reproduire les propriétés de l'eau liquide est évaluée au travers de simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble  $NpT$  ( $T = 298.16 \text{ K}$  et  $p = 1 \text{ bar}$ ). Une boîte de simulation contenant 804 molécules d'eau est considérée et des conditions aux bords périodiques sont appliquées. Les interactions électrostatiques à longue distance sont prises en compte par des techniques de sommation d'Ewald et les interactions de van der Waals sont tronquées à une distance de 0.8 nm. Comme le coefficient d'auto-diffusion de l'eau à 25°C est l'une des propriétés cibles on peut évidemment s'attendre à un bon accord avec l'expérience. Effectivement, le coefficient prédit par le modèle OPC vaut  $2.30 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , en très bon accord avec la valeur expérimentale communément acceptée.

### 2.2.3 Modèles à 5 sites

Dans ces modèles, trois sites correspondent toujours aux atomes d'oxygène et d'hydrogène de la molécule d'eau tandis que les deux derniers, qui sont placés au-dessus de l'atome d'oxygène dans un plan orthogonal au plan moléculaire, modélisent les deux doublets non-liants de la molécule d'eau. Ces deux sites sont donc des atomes virtuels communément notés L1 et L2 ("L" pour *Lone pairs*) (voir figure 2.2c). Dans ma thèse j'ai considéré deux modèles à 5 sites, à savoir les modèles TIP5P (Transferable Intermolecular Potential with 5 Points) [41] et TIP5P/2018 (Transferable Intermolecular Potential with 5 Points/2018) [42]. Dans ces deux modèles, la distance O-L entre l'atome d'oxygène et un



atome virtuel L (0.70 Å) et l'angle L-O-L (109.47°) sont les mêmes. Un schéma illustrant la structure d'un modèle d'eau à 5 sites est présenté sur la figure 2.2c.

### 2.2.3.1 Le modèle TIP5P

Le modèle TIP5P proposé par Mahoney et Jorgensen [41, 44] avait pour but d'améliorer la précision des masses volumiques de l'eau sur une grande gamme de températures et de pressions sans nuire aux valeurs des autres propriétés structurales et thermodynamiques de l'eau dont la qualité devait s'approcher de celle obtenue avec le modèle TIP4P. En particulier, la TMD, qui doit se situer à 4°C pour l'eau pure, était une propriété souvent mal reproduite dans les anciens modèles d'eau, un problème que le modèle TIP5P permet de corriger. Cependant, Mahoney et Jorgensen ont ajusté les paramètres de leur modèle sur la base de simulations Monte Carlo dans l'ensemble *NPT* ( $p = 1$  atm et  $T \in [-37.5^\circ\text{C}, 75^\circ\text{C}]$ ) en utilisant une boîte cubique avec conditions aux bords périodiques contenant 512 molécules d'eau et une distance de coupure de 0.9 nm pour les interactions électrostatiques et LJ. Aucune approche de type sommation d'Ewald n'a été prise en compte pour modéliser les interactions électrostatiques à longue distance ce qui induit une dépendance de certains résultats de ce modèle, dont les masses volumiques, avec la taille du système. Cette lacune du modèle TIP5P a d'ailleurs conduit à l'émergence d'un modèle légèrement amélioré, le modèle TIP5P-E [45], focalisé sur le réajustement des paramètres LJ du modèle TIP5P lorsque des sommes d'Ewald sont prises en compte, tous les autres paramètres du modèle TIP5P-E (distances, angles, charges) restant fixés à ceux du modèle TIP5P.

Le modèle TIP5P a d'autres défauts : la capacité calorifique de l'eau est trop grande, sa masse volumique augmente trop rapidement quand la pression croît ou la température décroît au-dessus de la TMD, et la géométrie tétraédrique est largement favorisée pour le dimère d'eau. En outre, le modèle TIP5P prédit une température de fusion à une pression  $p = 1$  bar de 273.9 K ce qui peut paraître excellent mais cache le fait que le solide stable correspondant n'est pas la glace Ih à cette pression mais la glace II [50].

Bien que le coefficient d'auto-diffusion de l'eau à 25°C prédit par le modèle TIP5P ( $2.62 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) soit meilleur que celui prédit par les modèles antérieurs tels que TIP3P ( $\sim 5.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) ou TIP4P ( $\sim 3.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [63], sa qualité est moindre que celle des modèles SPC/E, TIP4-Ew, TIP4P/2005 ou OPC et le modèle TIP5P ne sera donc utilisé qu'à des fins comparatives avec la littérature. Notons enfin que le coefficient d'auto-diffusion de l'eau prédit par le modèle TIP5P-E n'est pas satisfaisant ( $2.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). C'est la raison pour laquelle ce modèle n'a pas été sélectionné pour faire partie de la liste des modèles d'eau utilisés pour décrire des solutions hydroalcooliques carbonatées respectant les proportions des vins de Champagne.

### 2.2.3.2 Le modèle TIP5P/2018

Le modèle TIP5P/2018 proposé récemment par Khalak et al. [42] reprend la même structure que le modèle TIP5P (distances interatomiques et angles) mais les charges sont réparties sur les 5 sites de la molécule d'eau, les deux atomes d'hydrogène conservant une charge positive (+0.394137 e) alors que l'atome d'oxygène a une charge très négative (-0.641114 e)<sup>4</sup> et les deux atomes virtuels ont des charges légèrement négatives (-0.073580 e). La méthode d'ajustement de ces charges vise à reproduire le mieux possible la dépendance en température de la masse volumique de l'eau à  $p = 1$  atm, et notamment la TMD, et le coefficient d'auto-diffusion de l'eau.

Des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées dans l'ensemble  $NpT$  à partir de boîtes contenant 2069 molécules d'eau, avec prise en compte de sommes d'Ewald pour le calcul des interactions électrostatiques et l'application d'une distance de coupure de 0.85 nm pour les interactions LJ. Les prédictions du modèle TIP5P/2018 quant aux masses volumiques, coefficients de dilatation thermique, compressibilités isothermes ou capacités calorifiques de l'eau sont de qualité au moins équivalente aux modèles TIP5P ou TIP5P-E. Ce modèle échoue cependant à améliorer la valeur de la constante diélectrique de l'eau, l'accord à la valeur expérimentale étant même dégradé par rapport aux résultats tirés des modèles à 5 sites antérieurs. Comme pour le modèle OPC, les coefficients d'auto-diffusion de l'eau faisant partie des propriétés cibles du modèle il n'est pas étonnant que la valeur obtenue à 25°C et 1 atm ( $2.34 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) soit en très bon accord avec la valeur expérimentale.

## 2.2.4 Conclusion sur les modèles d'eau

Les brèves descriptions des six modèles d'eau considérés dans ma thèse révèlent une grande disparité dans la structure de ces modèles (de 3 à 5 sites), les méthodes d'ajustement de leurs paramètres, les propriétés cibles de ces méthodes d'ajustement, la taille du système de référence qui peut varier d'un ordre de grandeur (d'environ 200 à 2000 molécules), et l'ensemble des détails techniques des simulations permettant d'évaluer la qualité du modèle (prise ou non en compte de corrections longue distance, valeurs des distances de coupure des interactions LJ, etc.). Dans cette thèse on s'est cependant attaché à évaluer la capacité des six modèles d'eau précédents à prédire les coefficients de diffusion du  $\text{CO}_2$ , et éventuellement d'EtOH, dans des solutions hydroalcooliques carbonatées en fonction de la température. On essaiera ainsi d'apporter un éclairage sur l'origine de l'échec ou du succès de chacun de ces modèles dans le chapitre 4.

---

4. Rappelons que cette charge est nulle dans les modèles TIP5P et TIP5P-E.

## 2.3 Les modèles du CO<sub>2</sub>

Bien que l'abondance des molécules de CO<sub>2</sub> soit bien moindre que celle des molécules d'eau dans les vins de Champagne, l'évaluation de la précision des modèles de CO<sub>2</sub> revêt un intérêt particulier car on cherche à analyser la diffusion de ces molécules. Trois modèles rigides ont été considérés pour décrire la molécule de CO<sub>2</sub> : le modèle EPM2 (Elementary Physical Model 2) [64] proposé par Harris et Yung, le modèle TraPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria) [65] imaginé par Potoff et Siepmann, et le modèle MSM-ZD (ou plus simplement ZD) introduit par Zhang et Duan qui se rapproche du modèle MSM (Murthy, Singer, et Mc Donald) [66,67]<sup>5</sup>.

Les liaisons CO de la molécule de CO<sub>2</sub> étant doubles, la molécule est linéaire et les trois modèles précédents fixent donc la valeur de l'angle O-C-O à 180°, comme cela est illustré sur la figure 2.3. Les valeurs des distances CO à l'équilibre des trois modèles sont également très proches puisqu'elles varient de 1.149 Å à 1.163 Å. La principale différence entre ces modèles réside donc dans les valeurs des paramètres LJ pour les paires CC, CO, et OO (voir le tableau 2.3). Notons que ces paramètres ont été le plus souvent ajustés pour reproduire des propriétés de phases de CO<sub>2</sub> et non pour des solutions aqueuses contenant du CO<sub>2</sub> dissous ce qui impose d'autant plus une évaluation de la qualité de ces différents modèles dans nos simulations.

### 2.3.1 Le modèle EPM2

Le modèle EPM2 avait pour objectif de reproduire correctement la courbe de coexistence liquide-vapeur ( $T, \rho$ ) du CO<sub>2</sub>, les masses volumiques  $\rho$  évoluant typiquement de 0 à 1000 kg m<sup>-3</sup> et les températures  $T$  de 230 K à 310 K sur cette courbe, ainsi que certaines autres propriétés critiques (eg, pression ou chaleur de vaporisation). Ce modèle populaire a déjà été utilisé pour modéliser la diffusion du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses. Par exemple, Garcia-Ratés et al. l'ont utilisé pour étudier la diffusion du CO<sub>2</sub> dans des liquides ioniques composés d'ions sodium et chlorure dans des conditions thermodynamiques propres aux aquifères profonds ( $T \approx 300$  K et  $p = 100$  bar ou 1000 bar) [68].

### 2.3.2 Le modèle TraPPE

Le modèle TraPPE du CO<sub>2</sub> a quant à lui plutôt été développé pour des applications en ingénierie chimique. TraPPE est en réalité un champ de force qui inclut de nombreuses molécules : CO<sub>2</sub>, diazote (N<sub>2</sub>), méthane (CH<sub>4</sub>), ainsi que de nombreux alcanes

---

5. Les acronymes MSM-ZD ou ZD ne sont pas des appellations consacrées, les auteurs n'ayant pas donné de nom à leur modèle dans leur publication de référence

aliphatiques. Par ailleurs, une variante gros grain de ce champ de force existe, le modèle TraPPE-UA (TrAPPE-United Atom) [69], qui permet de représenter par exemple le méthane comme un unique pseudo-atome, mais ce champ de force ne modifie pas le modèle du CO<sub>2</sub> et ne sera donc pas considéré ici. Comme pour le modèle EPM2, le modèle TraPPE du CO<sub>2</sub> a été conçu pour bien reproduire la courbe de coexistence liquide-vapeur du CO<sub>2</sub> mais sa précision a aussi été évaluée sur des systèmes binaires tels que CO<sub>2</sub>/propane à 294.15 K ou CO<sub>2</sub>/*n*-hexane à 353.15 K pour diverses compositions relatives de chaque espèce dans le mélange et des pressions  $\lesssim 100$  bar.

### 2.3.3 Le modèle ZD

Le modèle ZD (ou MSM-ZD) a été imaginé pour une utilisation possible en conjonction avec des molécules d'eau SPC/E dans le but de résoudre des problèmes industriels et géochimiques où une description correcte des interactions CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O est requise. Comme pour les modèles EPM2 et TraPPE, les paramètres du modèle ZD sont ajustés pour reproduire la courbe de coexistence liquide-vapeur du CO<sub>2</sub> et la précision de propriétés critiques est estimée mais, étonnamment, les auteurs n'ont pas discuté les propriétés de mélanges binaires CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O alors que cela semblait être l'une des motivations de leur travail. A priori, ce modèle pourrait sembler plus adéquat que les précédents pour modéliser des solutions aqueuses mais il faut cependant se rappeler que le modèle SPC/E, qui semble avoir les faveurs de Zhang et Duan, n'est pas le modèle d'eau qui reproduit le plus précisément le coefficient d'auto-diffusion de l'eau expérimental à 25°C et 1 atm.

### 2.3.4 Conclusion sur les modèles du CO<sub>2</sub>

Les paramètres des trois modèles de CO<sub>2</sub> précédents sont globalement ajustés pour reproduire les mêmes observables contrairement à ce qu'on a pu constater sur les modèles d'eau. Sachant qu'une reproduction imparfaite de la courbe de coexistence liquide-vapeur du CO<sub>2</sub> n'est pas rédhibitoire pour la construction d'un modèle propre aux vins de Champagne, puisque ces vins contiennent seulement 10-12 g L<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>, on ne peut pas prévoir à l'avance quel modèle sera le plus fiable, si tant est que l'un d'entre eux se distingue par sa qualité ou ses lacunes une fois combiné aux six modèles d'eau discutés dans la section 2.2 et au modèle sélectionné pour l'éthanol. Une comparaison de ces modèles avec tout ou partie des six modèles d'eau sélectionnés est donc indispensable.

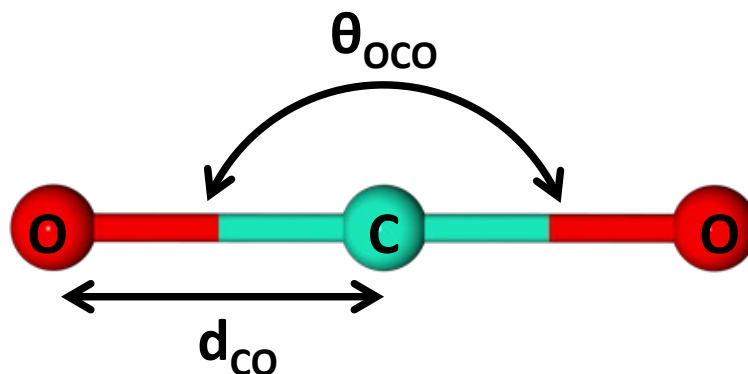


Figure 2.3 – Structure géométrique d’une molécule de CO<sub>2</sub>. L’atome d’oxygène est en rouge et celui de carbone en cyan. Cette figure a été générée avec le logiciel VMD (Visual Molecular Dynamics). [46].

Tableau 2.3 – Paramètres des trois modèles de CO<sub>2</sub> utilisés dans mes simulations de dynamique moléculaire.

| Paramètres                                                 | TraPPE [65] | EPM2 [64]  | ZD [70]    |
|------------------------------------------------------------|-------------|------------|------------|
| $\epsilon_{CC}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )                    | 0.22449     | 0.23388    | 0.23983    |
| $\epsilon_{OO}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )                    | 0.65684     | 0.66937    | 0.68724    |
| $\sigma_{CC}$ (nm)                                         | 0.280       | 0.2757     | 0.27918    |
| $\sigma_{OO}$ (nm)                                         | 0.305       | 0.3033     | 0.30       |
| $q_C$ (e)                                                  | 0.70        | 0.6512     | 0.5888     |
| $q_O$ (e)                                                  | -0.35       | -0.3256    | -0.2944    |
| $d_{CO}$ (nm)                                              | 0.116       | 0.1149     | 0.1163     |
| $\theta_{OCO}$ (deg)                                       | 180         | 180        | 180        |
| $k_{CO}^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> nm <sup>-2</sup> )        | 784884.928  | 784884.928 | 784884.928 |
| $k_{OCO}^\theta$ (kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> ) | 25104       | 25104      | 25104      |

## 2.4 Le modèle de l'éthanol

Dans les travaux menés par les membres de l'équipe Effervescence & Champagne en 2014 [33, 34, 71], le champ de force CHARMM27 [72] avait été utilisé pour paramétrer les molécules d'éthanol (EtOH). De bons résultats avaient été obtenus pour le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> aux plus hautes températures testées mais certains désaccords persistaient aux plus basses températures, à  $T = 277$  K notamment. Outre la qualité intrinsèque des modèles d'eau qui est parfois discutable à 4°C, température de masse volumique maximale de l'eau, un autre défaut potentiel pouvait résider dans le modèle utilisé pour l'éthanol. Dans ces conditions, on a décidé d'utiliser comme champ de force de référence le champ de force OPLS-aa [73], comme cela avait été suggéré par l'un des rapporteurs des publications de 2014. Ce choix permettra aussi de comparer l'efficacité du couplage des modèles TIP5P et SPC/E, utilisés dans nos précédentes études, avec ce nouveau modèle pour prédire les coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température à une pression de 1 bar. La structure géométrique de la molécule d'EtOH définie dans le champ de force OPLS-aa est représentée sur la figure 2.4.

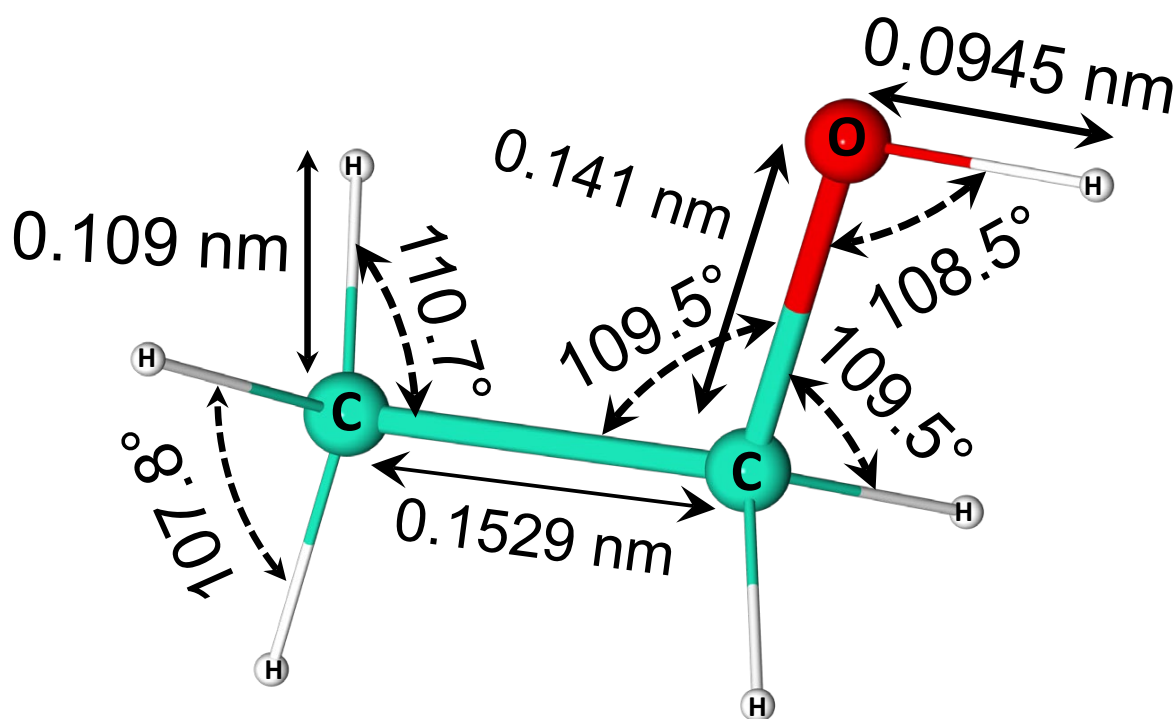


Figure 2.4 – Structure géométrique de la molécule d'EtOH avec les longueurs de liaison et les angles issus du champ de force OPLS-aa. L'atome d'oxygène est en rouge, ceux de carbone en cyan, et ceux d'hydrogène en blanc. Cette figure a été générée avec le logiciel VMD (Visual Molecular Dynamics). [46].

## 2.5 Energie potentielle d'une solution hydroalcoolique carbonatée

Les modèles moléculaires de l'eau, du CO<sub>2</sub>, et d'EtOH décrits précédemment permettent de calculer l'énergie potentielle d'une solution hydroalcoolique carbonatée pour une répartition particulière de toutes les molécules. Si des valeurs de cette énergie potentielle étaient calculées pour un échantillon représentatif de tous les arrangements possibles des molécules du mélange, ce qui est irréalisable pour des systèmes de plusieurs dizaines de milliers d'atomes, on pourrait obtenir une surface d'énergie potentielle multidimensionnelle propre à notre système. En pratique, la taille des systèmes étudiés dans ma thèse impose que la fonction d'énergie potentielle  $V(\mathbf{r}^N)$  soit calculée à la volée au cours des simulations numériques.

Il est important de comprendre que le champ de force classique OPLS-aa utilisé dans mon étude est non réactif. En d'autres termes, aucune liaison chimique ne peut ni se former ni se rompre pendant les simulations. La structure générale de chaque molécule est donc inaltérable, les variations d'énergie intramoléculaires provenant simplement des éventuelles vibrations, pliages, ou torsions des liaisons. Cette non-réactivité du champ de force se traduit par le fait que le zéro d'énergie de chaque molécule peut être fixé au fond du puits de leur surface d'énergie potentielle, par opposition aux dynamiques réactives (eg, photodissociation) qui ont tendance à définir le zéro d'énergie à la dissociation totale des atomes d'une molécule. Ainsi, l'énergie potentielle d'une solution hydroalcoolique carbonatée ne sera composée que de termes d'interactions liantes, souvent calculés dans l'approximation harmonique, et de termes d'interactions non-liantes.

$$V(\mathbf{r}^N) = V_{\text{liante}}(\mathbf{r}^N) + V_{\text{non-liante}}(\mathbf{r}^N) \quad (2.1)$$

où  $\mathbf{r}^N$  est une notation simplifiée pour l'ensemble des vecteurs positions des  $N$  atomes du système,  $V_{\text{liante}}(\mathbf{r}^N)$  représente les interactions intramoléculaires (liaisons, angles et dièdres) et  $V_{\text{non-liante}}(\mathbf{r}^N)$  correspond aux interactions électrostatiques et Lennard-Jones (LJ).

### 2.5.1 Interactions liantes

Trois termes interviennent dans l'expression de  $V_{\text{liante}}(\mathbf{r}^N)$  :

$$V_{\text{liante}}(\mathbf{r}^N) = V_{\text{liaisons}}(\mathbf{r}^N) + V_{\text{angles}}(\mathbf{r}^N) + V_{\text{dièdres}}(\mathbf{r}^N) \quad (2.2)$$

Remarquons que les trois interactions du membre de droite ne dépendent que d'un sous-ensemble des degrés de liberté issus des vecteurs positions des  $N$  atomes du système (eg,  $V_{\text{angles}}$  ne dépend que d'angles et non des distances interatomiques). Je conserve la

notation  $\mathbf{r}^N$  pour ces trois interactions pour ne pas alourdir les notations.

Les deux premiers termes,  $V_{\text{liaisons}}$  et  $V_{\text{angles}}$  sont des potentiels harmoniques qui représentent l'énergie de vibration (liaison de longueur  $r$ ) et de pliage (angle  $\theta$  entre deux liaisons adjacentes) par rapport à une distance d'équilibre  $r_0$  ou un angle d'équilibre  $\theta_0$

$$V_{\text{liaisons}}(\mathbf{r}^N) = \sum_{\text{liaisons}} k_b (r - r_0)^2 \quad (2.3)$$

$$V_{\text{angles}}(\mathbf{r}^N) = \sum_{\text{angles}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.4)$$

avec  $k_b$  et  $k_\theta$  les constantes de forces associées. Le troisième terme concerne l'énergie due à la variation d'un angle dièdre  $\phi$ . Bien évidemment, un angle dièdre impliquant quatre atomes, ce type de terme n'existe pas pour les molécules d'eau et de  $\text{CO}_2$ ; il n'apparaît que pour EtOH. Dans le champ de force OPLS-aa, l'expression générale de  $V_{\text{dièdres}}$  est donnée par

$$V_{\text{dièdres}}(\mathbf{r}^N) = \sum_{\text{dièdres}} \left\{ \frac{F_1}{2} [1 + \cos(\phi)] + \frac{F_2}{2} [1 - \cos(2\phi)] + \frac{F_3}{2} [1 + \cos(3\phi)] + \frac{F_4}{2} [1 - \cos(4\phi)] \right\} \quad (2.5)$$

Dans le cas d'EtOH, cette formule est en fait simplifiée car les paramètres  $F_3$  et  $F_4$  du terme de droite sont nuls.

## 2.5.2 Interactions non-liantes

Les interactions non-liantes sont décrites par deux termes,  $V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij})$  pour l'interaction de type Lennard-Jones et  $V_{ij}^{\text{Coulomb}}(r_{ij})$  pour l'interaction électrostatique.

$$V_{\text{non-liante}}(\mathbf{r}^N) = \sum_i \sum_{j>i} \left\{ V_{ij}^{\text{Coulomb}}(r_{ij}) + V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) \right\} \quad (2.6)$$

### 2.5.2.1 Interaction électrostatique

En supposant que les charges sur les atomes sont décrites par des charges ponctuelles, l'interaction électrostatique (ou de Coulomb) décrit l'interaction entre ces deux charges ponctuelles séparées d'une distance  $r_{ij}$  selon

$$V_{ij}^{\text{Coulomb}}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide de valeur  $8.85418782 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$ , et  $q_i$  et  $q_j$  sont les charges portées par les atomes  $i$  et  $j$ , respectivement.



### 2.5.2.2 Interaction de Lennard-Jones (LJ)

Bien que les potentiels de type Lennard-Jones soient communément utilisés pour étudier des propriétés de systèmes liés tels que des agrégats de gaz rare, leur utilisation dans le cadre des champs de force non-réactifs est limité aux plus longues distances. En général, ces interactions sont calculées entre atomes appartenant à des molécules différentes ou entre deux atomes d'une même molécule si ces derniers sont séparés par au moins trois liaisons. L'expression du potentiel de Lennard-Jones pour une paire  $ij$  d'atomes est

$$V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

où  $\varepsilon_{ij}$  est la profondeur du puits,  $\sigma_{ij}$  est la distance à laquelle le potentiel de Lennard-Jones entre les deux particules devient nul (aussi appelé diamètre de paire).

### 2.5.2.3 Règles de mélange

Les interactions non-liantes de type Lennard-Jones entre molécules d'un même type ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{EtOH}$  dans notre cas) sont construites à partir des paramètres LJ définis dans les modèles moléculaires. Pour décrire les interactions LJ entre deux atomes  $i$  et  $j$  appartenant à des molécules différentes il est très commun d'utiliser des règles de mélange qui permettent de construire des paramètres des paires  $ij$ , c'est-à-dire  $\varepsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$ , à partir de la connaissance des paramètres des paires  $ii$  et  $jj$ . Cependant, il n'existe pas une définition unique pour générer ces paramètres LJ hétérogènes. Par exemple, si  $\varepsilon_{ij}$  est calculé à l'aide d'une moyenne géométrique ( $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}$ ) dans les champs de forces CHARMM27 et OPLS-aa, ce n'est pas le cas de  $\sigma_{ij}$  qui est calculé à l'aide d'une moyenne arithmétique dans CHARMM27 ( $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$ ) et géométrique dans OPLS-aa ( $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}$ ). Ce point peut paraître anecdotique mais il faut se rappeler que certains champs de force tels que TraPPE considèrent aussi une définition particulière pour ces règles de mélange et, en l'occurrence, TraPPE utilise les mêmes conventions que CHARMM27. Dans ce contexte, des paramètres  $\sigma_{ij}$  entre molécules de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , et  $\text{EtOH}$  ont été déterminés et l'écart de valeur entre les deux définitions restait toujours inférieur à 1%. Dans ce travail, on utilisera les règles de mélange du modèle OPLS-aa.

## 2.6 Des modèles moléculaires à la dynamique moléculaire

Dans ce chapitre, j'ai brièvement décrit les modèles moléculaires de l'eau, du  $\text{CO}_2$ , et d'EtOH que j'ai utilisés pour calculer l'énergie potentielle de solutions hydroalcooliques carbonatées modèles. J'aurais pu détailler plus avant les propriétés de chaque modèle d'eau ou du  $\text{CO}_2$  mais j'ai préféré centrer ce chapitre sur les caractéristiques de ces modèles qui permettent de comparer simplement certaines de leurs différences ou ressemblances, sans perdre de vue que l'objectif principal de mon projet de thèse est de concevoir un modèle permettant de modéliser correctement la diffusion du  $\text{CO}_2$  dans les vins de Champagne bruts, et plus généralement dans les boissons carbonatées. L'expression de la surface d'énergie potentielle étant définie, il s'agit désormais de présenter les détails des simulations de dynamique moléculaire permettant d'exploiter cette énergie potentielle pour déterminer les propriétés de transport (coefficients de diffusion et viscosités), les propriétés structurales (nombres de liaisons hydrogène et paramètres d'ordre tétraédriques), et les propriétés thermodynamiques (capacités calorifiques, compressibilités isothermes, coefficients de dilatation thermique) des liquides étudiés en fonction de la température et du degré alcoolique.



## CHAPITRE

### 3

# DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DES LIQUIDES CARBONATÉS

## Sommaire

|                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3.1 Généralités sur la dynamique moléculaire . . . . .</b>                 | <b>63</b> |
| 3.1.1 Les origines de la dynamique moléculaire . . . . .                      | 63        |
| 3.1.2 Equations classiques du mouvement . . . . .                             | 64        |
| <b>3.2 Dynamique moléculaire avec GROMACS . . . . .</b>                       | <b>65</b> |
| 3.2.1 Protocole de simulation . . . . .                                       | 65        |
| 3.2.1.1 Génération de la boîte de simulation . . . . .                        | 66        |
| 3.2.1.2 Minimisation de l'énergie . . . . .                                   | 66        |
| 3.2.1.3 Equilibrage du système . . . . .                                      | 67        |
| 3.2.1.4 Production . . . . .                                                  | 69        |
| 3.2.1.5 Simulations et centres de calculs . . . . .                           | 69        |
| 3.2.2 Compressibilité isotherme de l'eau . . . . .                            | 69        |
| <b>3.3 Propriétés de transport dans des solutions hydroalcooliques carbo-</b> |           |
| <b>natées . . . . .</b>                                                       | <b>72</b> |
| 3.3.1 Diffusion moléculaire . . . . .                                         | 72        |
| 3.3.1.1 Le déplacement carré moyen (MSD) . . . . .                            | 74        |
| 3.3.1.2 Formule de Green-Kubo pour la diffusion . . . . .                     | 76        |

|            |                                                                                         |           |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.1.3    | Correction apportée aux coefficients de diffusion . . .                                 | 77        |
| 3.3.2      | Viscosité . . . . .                                                                     | 78        |
| 3.3.2.1    | Relation de Stokes-Einstein et viscosité dynamique . .                                  | 78        |
| 3.3.2.2    | Courants transverses et viscosité de cisaillement . . .                                 | 78        |
| <b>3.4</b> | <b>Propriétés thermodynamiques des solutions hydroalcooliques carbonatées . . . . .</b> | <b>81</b> |
| 3.4.1      | Capacité calorifique à pression constante . . . . .                                     | 81        |
| 3.4.2      | Coefficient de dilatation thermique . . . . .                                           | 83        |
| 3.4.3      | Compressibilité isotherme . . . . .                                                     | 83        |
| 3.4.4      | Conclusion sur le calcul des propriétés thermodynamiques . . .                          | 84        |
| <b>3.5</b> | <b>Propriétés de l'eau . . . . .</b>                                                    | <b>85</b> |
| 3.5.1      | Liaisons hydrogènes . . . . .                                                           | 85        |
| 3.5.2      | Paramètre d'ordre tétraédrique . . . . .                                                | 86        |
| 3.5.3      | Moments multipolaires de l'eau . . . . .                                                | 88        |

---

## 3.1 Généralités sur la dynamique moléculaire

On qualifie généralement de dynamique moléculaire toutes les méthodes qui permettent de réaliser des simulations numériques de systèmes composés de  $n$  corps dont le mouvement est déterminé par les équations classiques du mouvement. En physique moléculaire, cela regroupe toutes les méthodes permettant l'étude de la réactivité (formation de liaisons et fragmentation) sur une surface de potentiel bien définie ou calculée à la volée par des méthodes semi-empiriques ou *ab initio* (eg, la méthode CPMD pour *Car-Parrinello Molecular Dynamics*) ainsi que les méthodes utilisant des champs de forces classiques, pourvu que la position des atomes au cours du temps soit calculée classiquement.

### 3.1.1 Les origines de la dynamique moléculaire

Les premières simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées en 1957 par Alder et Wainwright qui ont étudié le mouvement d'un système de 32 à 500 molécules, modélisées comme des sphères rigides, au moyen d'une simulation informatique. Ces "molécules sphériques" étaient initialement placées sur un réseau, régulièrement espacées, avec des vitesses de même norme mais de directions différentes sélectionnées aléatoirement. Il n'y avait aucune interaction entre les molécules sphériques rigides, à l'exception de collisions parfaitement élastiques entre elles, et ces molécules se déplaçaient selon un mouvement linéaire uniforme entre les collisions. A l'équilibre, c'est-à-dire lorsque les vitesses des molécules dans le système reproduisaient la distribution de Maxwell-Boltzmann, la pression du système pouvait être calculée avec une bonne précision [74]. En 1959, Alder et Wainwright ont suggéré que les simulations de dynamique moléculaire pouvaient être étendues à des systèmes moléculaires plus complexes avec des potentiels de puits carrés pour étudier la structure et les propriétés thermodynamiques des systèmes moléculaires [75].

En 1964, Rahman réalisa la première simulation d'un système liquide composé de 864 atomes d'argon avec des fonctions de potentiel de Lennard-Jones ce qui lui permit de déterminer des propriétés liées à l'équation d'état de son système, comme la fonction de distribution radiale, la fonction d'autocorrélation des vitesses et le déplacement carré moyen des atomes (MSD en anglais) [76]. Loup Verlet présenta en 1967 un algorithme permettant de gérer efficacement les données dans une simulation de dynamique moléculaire en utilisant un type de données abstrait bien connu des informaticiens, à savoir les listes liées ou listes de voisins (*neighbor lists* en anglais) [77]. La première simulation de dynamique moléculaire d'un système réaliste a été réalisée par Rahman et Stillinger dans leur étude de l'eau liquide en 1974 [78] et la dynamique de molécules telles que le butane a été étudiée pour la première fois par Ryckaert en 1975 [79]. Il fallut attendre 1977 pour

que les premières simulations de protéines apparaissent avec la simulation de l'inhibiteur de la trypsine pancréatique bovine (BPTI) [80] proposée par McCammon et al.. Toutes les simulations précédentes étaient réalisées dans l'ensemble microcanonique ( $NVE$ ), les simulations de dynamique moléculaire à pression et/ou température constante n'ayant été introduites par H. C. Andersen qu'au début des années 1980 [81].

### 3.1.2 Equations classiques du mouvement

La description de la dynamique classique d'un système est couramment présentée sous l'angle de la dynamique dite Hamiltonienne. Dans le cas d'un système isolé (ensemble  $NVE$ ) l'hamiltonien  $H$  représente l'énergie totale du système, c'est-à-dire la somme de son énergie cinétique  $E_c$  et de son énergie potentielle  $V$ . Si l'hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps alors, pour un système composé de  $N$  atomes, il est défini comme une fonction des quantités de mouvement  $p_i$  et des positions  $r_i$  des atomes de masse  $m_i$  selon :

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = E_c + V = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(r^N). \quad (3.1)$$

Par définition de la dérivée totale de  $H = f(p^N, r^N)$  par rapport au temps on a

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum_{i=1}^N \frac{\partial H}{\partial r_i} \dot{r}_i = 0. \quad (3.2)$$

Or, d'après l'équation (3.1), la dérivée totale de  $H = f(p^N, r^N)$  par rapport au temps est aussi donnée par

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i \dot{p}_i}{m_i} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial V}{\partial r_i} \dot{r}_i = 0. \quad (3.3)$$

La comparaison des équations (3.2) et (3.3) conduit aux équations du mouvement de Hamilton :

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i} = \dot{r}_i \quad (3.4a)$$

$$\frac{\partial H}{\partial r_i} = \frac{\partial V}{\partial r_i} = -F_i = -\dot{p}_i \quad (3.4b)$$

Les équations (3.4a) et (3.4b) permettent de déterminer les positions et les vitesses de tous les atomes du système au cours du temps, c'est-à-dire leur trajectoire, si les positions et quantités de mouvement à  $t = 0$  (conditions initiales) et l'expression de la surface d'énergie potentielle  $V(r^N)$  sont connues. Le point crucial est donc de définir au préalable l'ensemble des termes qui permettent de construire  $V(r^N)$ , ce qui a été discuté dans la section 2.5 pour les solutions hydroalcooliques carbonatées.

Notons que l'équation (3.4b) équivaut à la deuxième loi de Newton :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} \quad (3.5)$$

où  $\vec{F}_i$  est la force extérieure exercée sur l'atome  $i$  de masse  $m_i$  et  $\vec{a}_i$  est l'accélération de cet atome.

Les équations de Hamilton sont à la base de la conception d'algorithmes simples, les intégrateurs à pas constants, qui permettent de calculer les positions et les quantités de mouvement des atomes au cours du temps. Parmi les intégrateurs couramment utilisés en dynamique moléculaire, on peut citer les intégrateurs *position verlet*, *velocity verlet* [77] ou *leap-frog* [82], les deux derniers étant implémentés dans le logiciel GROMACS. Dans le cadre de ma thèse les simulations ont toutes été réalisées avec l'intégrateur leap-frog pour des raisons pratiques car tous les thermostats et barostats disponibles dans GROMACS ne sont pas implémentés pour fonctionner avec les deux intégrateurs. En quelques mots, l'intégrateur leap-frog permet de calculer les positions  $\vec{r}_i(t + \Delta t)$  et les vitesses  $\vec{v}_i(t + \Delta t/2)$  à partir des positions  $\vec{r}_i(t)$ , des vitesses  $\vec{v}_i(t - \Delta t/2)$  et des accélérations  $\vec{a}_i(t)$  qui dérivent de la connaissance de la surface d'énergie potentielle du système au temps  $t$ .

## 3.2 Dynamique moléculaire avec GROMACS

L'ensemble des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées avec le logiciel GROMACS (versions 2018) compilé en double précision [83–87], la parallélisation sophistiquée de ce programme permettant de répartir mes simulations sur des centaines voire des milliers de cœurs de calculs en simultané. Je présente ci-après les grandes lignes du protocole suivi pour équilibrer et récupérer les données structurales et thermodynamiques des différents mélanges traités au cours de ma thèse.

### 3.2.1 Protocole de simulation

La préparation et le lancement d'une de mes simulations de dynamique moléculaire peut se diviser en quatre étapes : la génération de la boîte de simulation, la minimisation de la structure (étape souvent omise dans la pratique), l'équilibrage du système, et une phase de production qui permet d'accumuler les données à exploiter.



### 3.2.1.1 Génération de la boîte de simulation

Le travail théorique de l'équipe Effervescence & Champagne étant historiquement centré sur la modélisation de vins de Champagne bruts, la première boîte de simulation cubique créée respectait les proportions de ces vins effervescents, à savoir 40 000 molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ , 200 molécules de  $\text{CO}_2$ , et 1760 molécules d'EtOH ( $\sim 12.4\%$  EtOH vol.). Remarquons que cette boîte contient quatre fois plus de molécules que celle utilisée dans les études précédentes [33, 34] car on a préféré lancer une seule trajectoire avec une boîte plus grosse plutôt que de moyenner les résultats de plusieurs trajectoires correspondant à des boîtes plus petites. On pourrait penser de prime abord que moyenner les résultats sur des trajectoires de systèmes plus petits est plus efficace, numériquement parlant, que de considérer une seule trajectoire sur un système plus gros puisque le nombre d'interactions à deux corps évolue typiquement en  $N^2$ , si  $N$  représente le nombre d'atomes du système. En pratique, la prise en compte de distances de coupure pour les interactions conduit à des temps de calcul très similaires dans les deux cas, à nombre de molécules constant. Se limiter à une seule trajectoire permet aussi l'utilisation des outils de traitement de données qui accompagnent le logiciel GROMACS, ces outils ne permettant pas, à ma connaissance, de traiter facilement des séries de trajectoires distinctes.

Pour l'étude de l'influence du degré alcoolique sur les propriétés du mélange, le nombre de molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CO}_2$  n'est pas modifié mais le nombre de molécules d'EtOH varie de 0 à 2199, ce qui correspond à des degrés alcooliques allant de 0% EtOH vol. à 15% EtOH vol. Notons que cinq températures représentatives des conditions de conservation et de dégustation des boissons carbonatées ont été considérées : 277 K (température du réfrigérateur), 281 K, 285 K (température de cave), 289 K, et 293 K (température ambiante). Bien évidemment, la taille de la boîte dépend légèrement de la température puisque la masse volumique du mélange en dépend.

Les boîtes de simulation sont créées en utilisant les outils **insert-molecules** et **editconf** de GROMACS qui permettent notamment d'ajuster le nombre de molécules de chaque espèce à insérer dans la boîte. Une bonne pratique consiste à définir les dimensions de la boîte initiale, qui apparaît à la fin du fichier de configuration de GROMACS (fichier .GRO), de telle sorte à ce que l'insertion des molécules conduise à la masse volumique souhaitée. Dans le cas contraire, le volume de la boîte doit être ajusté a posteriori de manière à ce que la masse volumique du système soit compatible avec des données de tables alcoolométriques [88]. Dans mes simulations, le côté des boîtes cubiques varie de 10.6 nm à 11.2 nm. Un exemple de boîte de simulation est illustré sur la figure 3.1.

### 3.2.1.2 Minimisation de l'énergie

L'insertion des molécules dans la boîte se faisant de manière aléatoire, ou du moins sans contrôle par l'utilisateur, deux molécules peuvent occuper des positions trop proches,

physiquement non réalistes. Cela peut entraîner le calcul de forces trop importantes et non réalistes en début de dynamique. Bien que ce type de problème soit naturel puisque le système n'est pas équilibré à ce stade, il peut être avantageux de minimiser l'énergie de manière à générer une configuration plus physique. La minimisation de l'énergie est effectuée avec un algorithme de Steepest Descent défini dans GROMACS, qui est un algorithme efficace et robuste pour atteindre le voisinage d'un minimum d'énergie. La minimisation s'arrête si le nombre de pas maximum ou le critère de convergence, qui porte sur la valeur maximale des forces (eg,  $10 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ), sont atteints.

Notons cependant que la phase de minimisation n'est envisageable que si les liaisons et les angles du système sont libres, ce qui donne plus de flexibilité à l'algorithme de minimisation pour trouver une structure de basse énergie. Si les liaisons et/ou les angles sont fixes, ce qui correspond à l'essentiel de mes simulations, alors la phase de minimisation est pratiquement inutile car l'algorithme va rapidement atteindre un seuil de convergence en raison du faible nombre de degrés de liberté qu'il peut modifier pour optimiser la configuration du système. En pratique, aucune phase de minimisation n'est entreprise lorsque les liaisons et les angles du système sont fixes.

### 3.2.1.3 Equilibrage du système

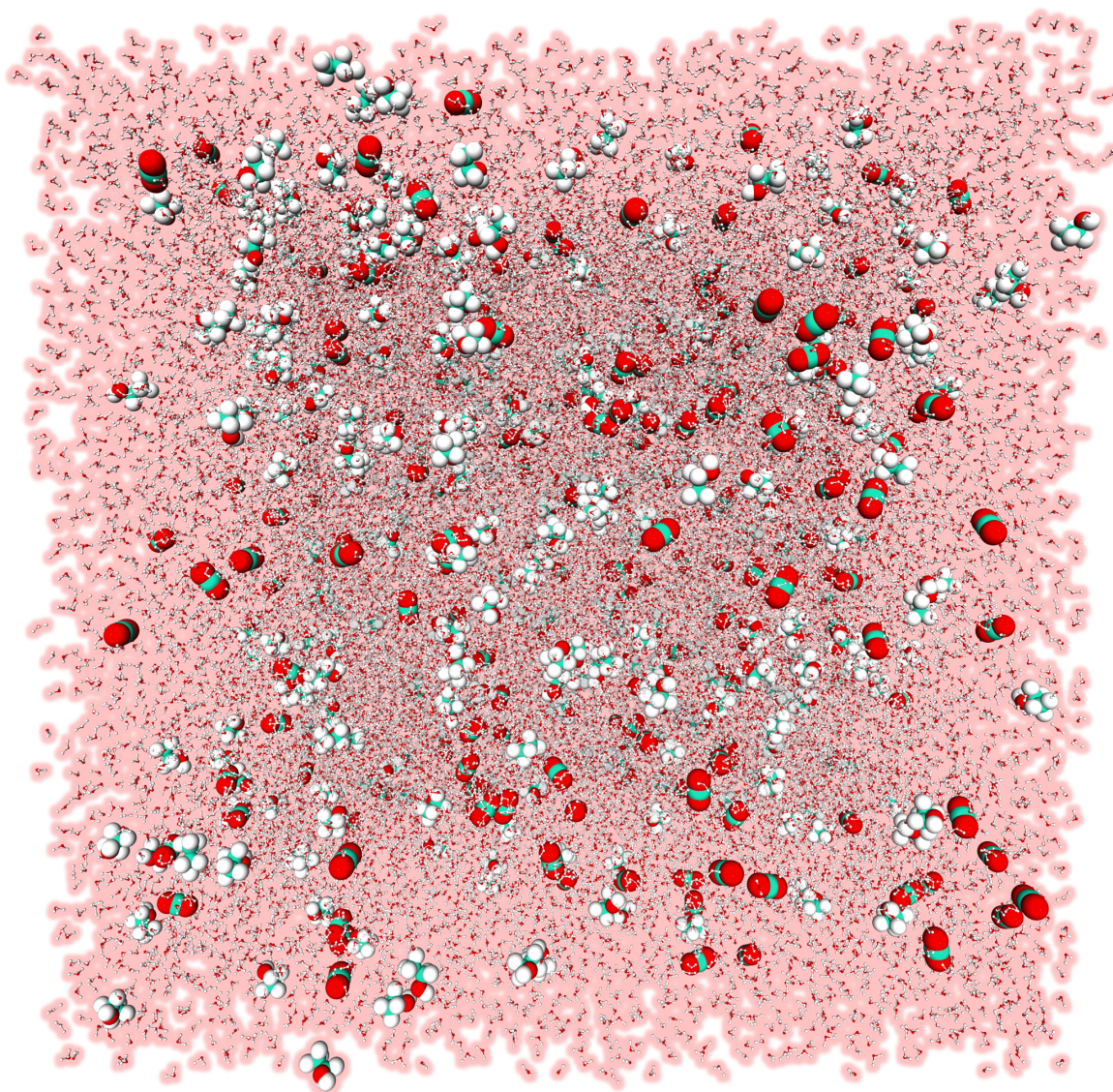
Toutes les simulations de dynamique moléculaire sont réalisées en considérant des conditions aux bords périodiques dans les trois directions de l'espace [89]. La phase d'équilibrage est subdivisée en une phase d'équilibrage  $NVT$  qui permet de thermaliser le système et une phase d'équilibrage  $NpT$  qui permet d'ajuster la pression une fois le système thermalisé.

La thermalisation du système étant relativement aisée à réaliser, la durée de l'équilibrage  $NVT$  est fixée à 1 ns avec un pas de temps de  $0.5 \text{ fs}$ <sup>1</sup>. Les vitesses sont générées aléatoirement suivant la distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la température de la simulation. La température est contrôlée par l'application d'un thermostat de type Nosé-Hoover avec une constante de temps de  $0.5 \text{ ps}$  [90, 91]. Les interactions à longue portée de Lennard-Jones et électrostatiques sont tronquées à une distance de  $1.5 \text{ nm}$ , et une technique de sommation SPME (smooth particle-mesh Ewald) est appliquée pour traiter les interactions électrostatiques à longue portée [92–94]. Ces conditions sur les interactions non-liantes (électrostatiques et van der Waals) sont maintenues pour les phases d'équilibrage et de production  $NpT$ .

L'équilibrage  $NpT$  utilise les positions et les vitesses des atomes issus de l'équilibrage  $NVT$  comme point de départ. Stabiliser la valeur de la pression pour différents modèles d'eau pouvant prendre du temps, j'ai choisi un temps d'équilibrage assez long de 19 ns,

---

1. Un pas de temps beaucoup plus grand n'est pas envisageable car il doit être plus grand que les différentes fréquences de vibration des molécules de notre système.



*Figure 3.1 – Exemple d’une boîte de simulation contenant 40 000 molécules de  $H_2O$ , 200 molécules de  $CO_2$  et 385 molécules d’EtOH (3% EtOH vol.). La figure est générée avec les logiciels VMD (Visual Molecular Dynamics) et Protein Imager [46, 47].*

le pas de temps étant toujours de 0.5 fs. Un barostat de type Parinello-Rahman [95] est utilisé avec une constante de temps de 0.2 ps pour maintenir la pression à la consigne  $p = 1$  bar. Au cours de l’équilibration, le volume de la boîte peut légèrement changer en fonction de la compressibilité isotherme du mélange, qui est un paramètre d’entrée du barostat. La compressibilité isotherme des vins de Champagne étant inconnue, j’ai utilisé les valeurs de compressibilités isothermes déterminées par la formule de Vadamuthu et al. pour l’eau pure [96, 97]. On reviendra plus en détail sur ce point dans la section 3.2.2.



### 3.2.1.4 Production

La phase de production est une prolongation de l'équilibrage  $NpT$  pendant 10 ns, les positions et vitesses de tous les atomes ainsi que les données thermodynamiques (eg, pression, température, enthalpie) sont le plus souvent stockées toutes les 1 ps. Le protocole de simulation est résumé de façon schématique sur la figure 3.2.

### 3.2.1.5 Simulations et centres de calculs

Les simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées sur deux supercalculateurs : le supercalculateur ROMEO du centre de calcul de Champagne-Ardenne et le supercalculateur OCCIGEN acquis par le GENCI (Grand Equipement National de Calcul Intensif), hébergé et administré par le CINES (Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur). Au cours de ma thèse, 1.95 Mh ont été obtenues et consommées sur la machine Occigen (projets A0070710987 et A0090710987) et au moins autant ont été consommées sur le calculateur ROMEO qui a été fortement sollicité pendant toute la phase de test du protocole de simulation.

## 3.2.2 Compressibilité isotherme de l'eau

Les boissons carbonatées étant des solutions aqueuses, donc majoritairement composées d'eau, on peut utiliser la compressibilité isotherme de l'eau à la place de la véritable compressibilité isotherme de ces mélanges, qui est de toutes manières généralement inconnue, comme paramètre d'entrée du barostat utilisée pour maintenir notre consigne de pression. De manière générale, la compressibilité isotherme s'écrit

$$\kappa(T) = -\frac{1}{V_{liq}} \left( \frac{\partial V_{liq}}{\partial p} \right)_T, \quad (3.6)$$

où  $V_{liq}$  est le volume spécifique du liquide et  $p$  la pression. L'origine de cette expression peut se comprendre aisément puisque la compression d'un liquide correspond à une variation de son volume en fonction d'une pression appliquée, le volume diminuant si la pression augmente ce qui impose d'ajouter un signe négatif si on souhaite que la compressibilité soit une grandeur positive. La normalisation par  $V_{liq}$  permet de s'assurer que la valeur de la compressibilité isotherme est indépendante de la taille du système.

En supposant l'eau comme le mélange d'un liquide peu dense (noté  $I$ ) et d'un liquide dense (noté  $II$ ) avec des fractions de masse respectives  $f_I(T, p) = f(T, p)$  et  $f_{II}(T, p) = 1 - f(T, p)$ , Vedamuthu et al. [98, 99] ont pu déterminer une expression analytique pour  $\kappa(T)$  en très bon accord avec l'expérience pour des températures comprises entre  $-7^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, le volume spécifique total de l'eau liquide  $V_{liq}$  s'exprime en

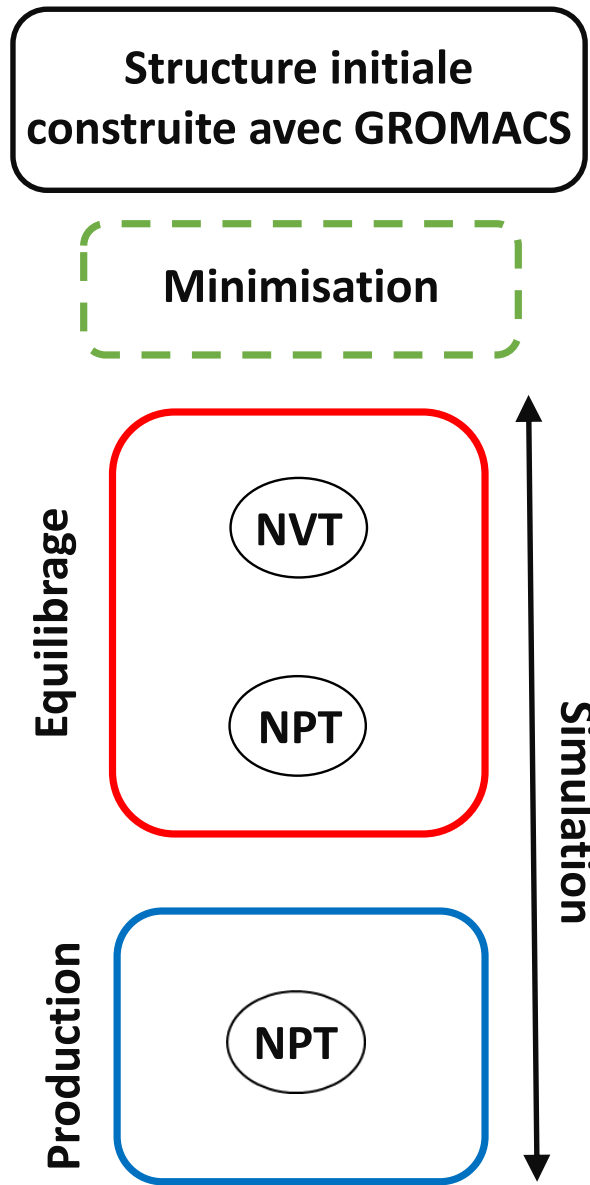


Figure 3.2 – Diagramme du protocole de simulation adopté.

fonction des volumes spécifiques des deux composantes,  $V_i$  ( $i \in \{I, II\}$ ), selon

$$\begin{aligned} V_{liq}(T, p) &= f_I(T, p)V_I(T, p) + f_{II}(T, p)V_{II}(T, p) \\ &= f(T, p)V_I(T, p) + [1 - f(T, p)]V_{II}(T, p). \end{aligned} \quad (3.7)$$

et la compressibilité isotherme de l'eau liquide s'écrit simplement

$$\begin{aligned} \kappa(T) = & \left[ f \kappa_I(T) \frac{V_I(T, p)}{V_{liq}(T, p)} \right]_T + \left[ (1 - f) \kappa_{II}(T) \frac{V_{II}(T, p)}{V_{liq}(T, p)} \right]_T + \\ & \left[ \frac{\partial f}{\partial p} \frac{V_{II}(T, p) - V_I(T, p)}{V_{liq}(T, p)} \right]_T \end{aligned} \quad (3.8)$$

où les paramètres des fonctions dépendant de la température<sup>2</sup>  $f(T)$ ,  $\partial f/\partial p$ ,  $V_i(T)$  et  $\kappa_i(T)$  ( $i = I$  ou  $II$ ) sont obtenus par ajustement des moindres carrés de données expérimentales. Plus précisément, ces fonctions sont données par

$$f(T) = 1 - \tanh \left[ \frac{A(T - T_0) + B(T - T_0)^2}{1 + C(T - T_0)} \right] \quad (3.9a)$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_T = -A' \exp[-k(T - T_0)] \quad (3.9b)$$

$$V_i(T) = V_i(T_0) [1 + \alpha_i(T - T_0)] \quad (3.9c)$$

$$\kappa_i(T) = \kappa_i(T_0) [1 + \gamma_i(T - T_0)]. \quad (3.9d)$$

Le tableau 3.1 rassemble tous les paramètres nécessaires au calcul des compressibilités isothermes de l'eau à partir de l'équation (3.41)<sup>3</sup>. Comme on peut le voir sur le tableau 3.2 qui collecte les valeurs expérimentales et théoriques des compressibilités isothermes de l'eau liquide à des températures allant de 0°C à 30°C, l'accord est excellent. Dans les simulations de dynamique moléculaire que j'ai réalisées, j'ai utilisé les valeurs de la compressibilité isotherme obtenues à  $T = 4^\circ\text{C}$ ,  $8^\circ\text{C}$ ,  $12^\circ\text{C}$ ,  $16^\circ\text{C}$  et  $20^\circ\text{C}$  (voir les valeurs en gras dans le tableau 3.2). Notons qu'en définitive j'aurais pu utiliser les valeurs de Kell les plus récentes [56] pour mes simulations de dynamique moléculaire mais je n'ai trouvé ces données qu'après avoir terminé l'essentiel des simulations.

*Tableau 3.1 – Paramètres de volume, de pression, et de fraction massique utilisés pour évaluer la compressibilité isotherme de l'eau liquide en fonction de la température.*

| Paramètres de volume [99]                            | Paramètres de pression [99]                                                          | Paramètres de fraction massique [98]        |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $V_I(T_0) = 1.08739 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$     | $\kappa_I(T_0) = 3.7721 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$                             | $A = 4.54866 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ |
| $V_{II}(T_0) = 0.84745 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  | $\kappa_{II}(T_0) = 1.50 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$                            | $B = 3.6522 \times 10^{-4} \text{ K}^{-2}$  |
| $\alpha_I = 4.5756 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$    | $\kappa_I(T_0)\gamma_I = 3.00 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1} \text{ bar}^{-1}$        | $C = 8.69196 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ |
| $\alpha_{II} = 1.2937 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ | $\kappa_{II}(T_0)\gamma_{II} = 1.336 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ |                                             |
| $T_0 = 225.334 \text{ K}$                            | $A' = 3.0054 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$                                        |                                             |
|                                                      | $k = 3.2626 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$                                           |                                             |

2. La dépendance par rapport à la pression est écartée puisque l'expression analytique n'est ajustée que sur des données obtenues à  $p = 1 \text{ atm}$ .

3. Quelques erreurs se sont glissées dans le tableau 2 de la référence [99], les paramètres  $\gamma_i$  correspondant en fait à  $\kappa_i(T_0)\gamma_i$  et  $A'$  étant négatif et non positif.

Tableau 3.2 – Comparaison entre les compressibilités isothermes théoriques tirées de l'équation (3.41) et les données expérimentales provenant de Kell [56, 100] et Fine et al. [101] à  $p = 1 \text{ atm}$  et à des températures allant de  $0^\circ\text{C}$  à  $30^\circ\text{C}$ .

| T ( $^\circ\text{C}$ ) | $\kappa_{exp}(10^{-5} \text{ bar}^{-1})$ [100] | $\kappa_{exp}(10^{-5} \text{ bar}^{-1})$ [101] | $\kappa_{exp}(10^{-5} \text{ bar}^{-1})$ [56] | $\kappa_{theo}(10^{-5} \text{ bar}^{-1})$ |
|------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 0                      | 5.0886                                         | 5.0879                                         | 5.08850                                       | 5.0906                                    |
| 4                      | —                                              | —                                              | 4.94812                                       | <b>4.9495</b>                             |
| 5                      | 4.9171                                         | 4.9175                                         | 4.91692                                       | 4.9180                                    |
| 8                      | —                                              | —                                              | 4.83152                                       | <b>4.8315</b>                             |
| 10                     | 4.7811                                         | 4.7816                                         | 4.78086                                       | 4.7802                                    |
| 12                     | —                                              | —                                              | 4.73474                                       | <b>4.7336</b>                             |
| 15                     | 4.6736                                         | 4.6739                                         | 4.67331                                       | 4.6718                                    |
| 16                     | —                                              | —                                              | 4.65475                                       | <b>4.6531</b>                             |
| 20                     | 4.5895                                         | 4.5895                                         | 4.58918                                       | <b>4.5877</b>                             |
| 25                     | 4.5250                                         | 4.5248                                         | 4.52472                                       | 4.5242                                    |
| 30                     | 4.4774                                         | 4.4771                                         | 4.47707                                       | 4.4777                                    |

### 3.3 Propriétés de transport dans des solutions hydroalcooliques carbonatées

La motivation principale de mon travail de thèse est d'évaluer les coefficients de diffusion du  $\text{CO}_2$  dans les vins de Champagne bruts car la diffusion du  $\text{CO}_2$  est un phénomène physique essentiel à l'origine de la formation et du grossissement des bulles de  $\text{CO}_2$  dans ces vins effervescents. Les méthodes développées pour calculer ces coefficients dans le cas de vins de Champagne bruts ont par ailleurs vocation à être appliquées à d'autres types de boissons carbonatées relativement pauvres en sucres (eg, eaux pétillantes).

#### 3.3.1 Diffusion moléculaire

Les vins de Champagne sont des liquides complexes composés d'une multitude d'espèces allant des ions mono-atomiques aux protéines et acides aminés [102]. La diffusion de molécules dans ces mélanges devrait donc vraisemblablement être décrite par les équations de Fick généralisées [103], les théories proposées par Maxwell-Stefan [104] ou Onsager [105]. En particulier, dans le cas des équations de Fick généralisées, les flux  $\vec{J}_i$  ( $i \in [1, n]$ ) des  $n$  espèces  $i$  sont reliées aux gradients de fractions molaires  $\vec{\nabla}x_j$

( $j \in [1, n-1]$ ) par

$$\vec{J}_i = -c_t \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \vec{\nabla} x_j \quad \text{si } i \in [1, n-1], \quad (3.10a)$$

$$\vec{J}_n = - \sum_{i=1}^{n-1} J_i \quad (3.10b)$$

où  $c_t$  est la concentration totale du mélange,  $D_{ij}$  sont les coefficients de diffusion multicomposantes, et  $x_j$  est la fraction molaire de l'espèce  $j$ . Pour  $n-1$  espèces infiniment diluées dans une espèce  $n$  les coefficients de diffusion hors diagonaux (ie  $D_{ij}$  avec  $i \neq j$ ) s'annulent [106] et l'équation (3.10a) devient

$$\vec{J}_i = -c_t D_{ii} \vec{\nabla} x_i \quad (3.11)$$

qui a la même expression mathématique que la première loi de Fick pour les systèmes binaires, même si la signification physique des coefficients de diffusion est différente. Dans le cas des vins de Champagne bruts, l'eau représente au moins 95% de la quantité de matière et 90% de la masse totale. Même si les molécules de  $\text{CO}_2$ , et surtout d'EtOH, ne peuvent pas être considérées comme infiniment diluées dans l'eau en toute rigueur, c'est l'approximation que l'on fera dans un premier temps, négligeant par ailleurs la présence de toutes les autres espèces du mélange (eg, glycérol, acides carboxyliques, sucres, ions, protéines) [33]. Notre mélange modèle est donc un système ternaire de type solution hydroalcoolique carbonatée dans lequel on suppose le  $\text{CO}_2$  et l'EtOH en très faibles quantités.

Pour simplifier l'expression des flux  $\vec{J}_i$  de  $\text{CO}_2$  ou d'EtOH, on peut réécrire l'équation (3.11) selon

$$\vec{J} = -c_t D \vec{\nabla} x. \quad (3.12)$$

L'équation générale rendant compte de la diffusion des molécules d'intérêt est alors donnée par

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{N}_t x) = \vec{\nabla} \cdot (c_t D \vec{\nabla} x) \quad (3.13)$$

où  $c$  est la concentration molaire de l'espèce et  $\vec{N}_t = c_t \vec{u}$  est le flux molaire total avec  $\vec{u}$  la vitesse moyenne molaire. Dans les vins de Champagne,  $c_t$  et  $D$  peuvent être considérés constants car la concentration totale ne change pas sur les courtes échelles de temps de nos simulations<sup>4</sup> et la diffusion des molécules peut être supposée homogène et isotrope. On peut également supposer que le champagne est un liquide stationnaire, c'est-à-dire

---

4. Le  $\text{CO}_2$  peut s'évaporer progressivement à travers le bouchon en liège poreux mais sur des échelles de temps très longues par rapport à la durée des simulations [107].



que  $\vec{u} = \vec{0}$ . L'ensemble de ces hypothèses permet de simplifier l'équation (3.13) selon

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c. \quad (3.14)$$

Au regard de l'ensemble des hypothèses formulées, l'équation différentielle (3.14), au même titre que l'équation de Schrödinger pour une particule libre si on remplace la concentration  $c(\vec{r} - \vec{r}_0, t)$  par la fonction d'onde  $\psi(\vec{r}, t)$  et la constante  $D$  par  $-\hbar^2/2m$ , peut être résolue à l'aide de la théorie de Sturm-Liouville. On obtient alors une solution proportionnelle<sup>5</sup> à une fonction gaussienne  $G(\vec{r} - \vec{r}_0, t)$  qui représente la densité de probabilité des molécules qui diffusent. En posant  $\vec{r}(t = 0) = \vec{r}_0$ , on obtient

$$G(\vec{r} - \vec{r}_0, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{(\vec{r} - \vec{r}_0)^2}{4Dt} \right]. \quad (3.15)$$

La seule question qui reste donc en suspens est la suivante : comment exploiter l'expression de  $G(\vec{r} - \vec{r}_0, t)$  pour déterminer le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> ou de l'éthanol ?

### 3.3.1.1 Le déplacement carré moyen (MSD)

En physique statistique et en mécanique quantique, il est commun d'utiliser des distributions de probabilités pour évaluer la valeur moyenne d'une observable. Calculons par exemple la valeur moyenne du déplacement carré  $[\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2$ .

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} G(\vec{r} - \vec{r}_0, t) (\vec{r} - \vec{r}_0)^2 d^3 r = \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-(\vec{r}-\vec{r}_0)^2/4Dt}}{(4\pi Dt)^{3/2}} (\vec{r} - \vec{r}_0)^2 d^3 r.$$

Effectuons le changement de variable  $\vec{s} = \vec{r} - \vec{r}_0$  dans l'intégrale, on trouve

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} s^2 e^{-s^2/4Dt} d^3 s = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} I_1 \quad (3.16)$$

avec

$$\begin{aligned} I_1 &= \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} (x^2 + y^2 + z^2) e^{-(x^2+y^2+z^2)/4Dt} dx dy dz \\ &= 3 \left( \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2/4Dt} dx \right) \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/4Dt} dy \right) \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2/4Dt} dz \right) \\ &= 3 \left( \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2/4Dt} dx \right) \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/4Dt} dx \right)^2 = (4\pi Dt)^{3/2} 2Dt \end{aligned}$$

5. Le coefficient de proportionnalité permet d'assurer l'homogénéité de la formule.

car  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/4Dt} dx = (4\pi Dt)^{1/2}$  et on peut facilement prouver par intégration par parties que  $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2/4Dt} dx = 2Dt(4\pi Dt)^{1/2}$ . On en déduit donc directement que le déplacement carré moyen (MSD en anglais pour *mean squared displacement*) s'écrit

$$MSD(t) = \langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = 6Dt \quad (3.17)$$

pour un système à trois dimensions. Notons cependant que cette relation n'est valable que pour des temps très longs ( $t \rightarrow +\infty$ ) puisque l'intégrale porte sur des valeurs de  $x$ ,  $y$  et  $z$  tendant vers l'infini et que cette condition n'est évidemment pas remplie aux temps courts. En pratique, la détermination des coefficients de diffusion à l'aide de la relation (3.17) est donc très simple. Il suffit de faire un ajustement linéaire du MSD sur la courbe  $6Dt$ , la pente de la droite étant égale à  $6D$ . Dans toutes nos simulations de dynamique, nous avons utilisé l'outil GROMACS **gmx msd** pour effectuer le calcul du coefficient de diffusion à partir de positions des molécules stockées toutes les 1 ps, soit  $10^4$  séries de positions au cours des 10 ns que durent les phases de production de nos simulations. Un exemple de MSD calculé pour une solution hydroalcoolique carbonatée composée de 40 000  $H_2O$  (modèle OPC), 1760 EtOH, et 200  $CO_2$  (modèle EPM2) est illustré sur la figure 3.3. Il est clair que les MSDs calculés aux cinq températures d'intérêt sont très proches de droites.

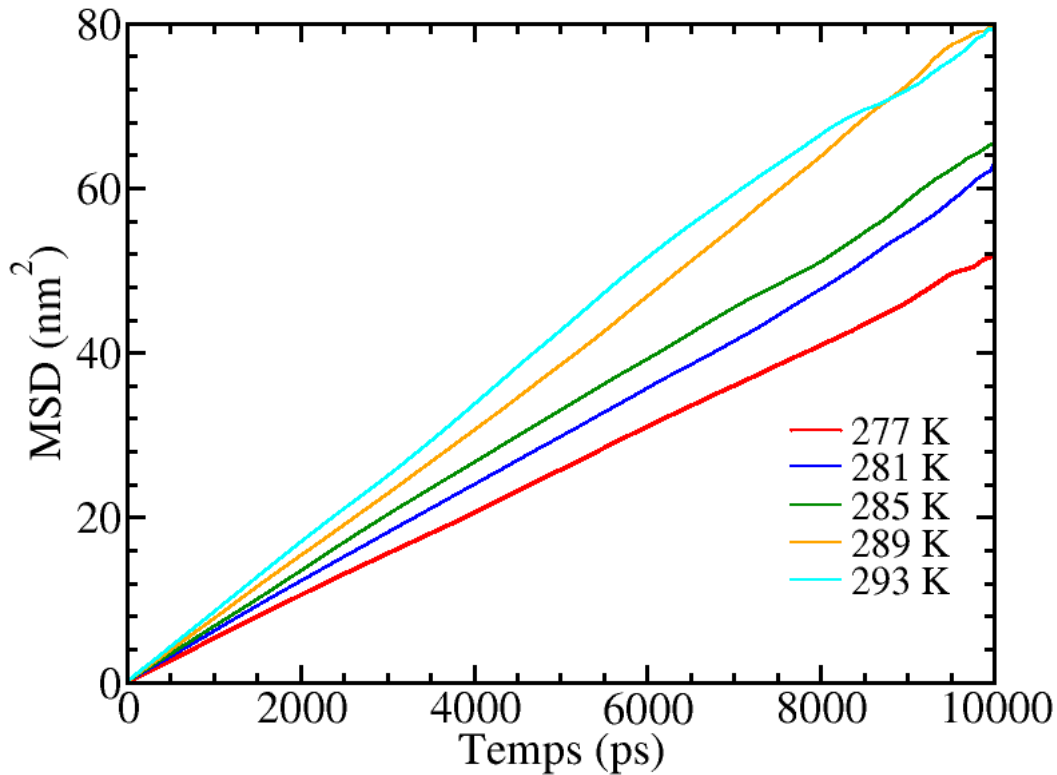


Figure 3.3 – MSD du  $CO_2$  calculé pour une solution hydroalcoolique carbonatée composée de 40 000  $H_2O$  (modèle OPC), 1760 EtOH, et 200  $CO_2$  (EPM2).

### 3.3.1.2 Formule de Green-Kubo pour la diffusion

Comme il existe une relation simple entre la position  $\vec{r}(t)$  d'une molécule et son vecteur vitesse  $\vec{v}(t) = d\vec{r}/dt$ , il doit être possible de déterminer une expression du coefficient de diffusion d'un liquide simple, homogène et isotrope, en fonction de la vitesse des molécules. En effet, le déplacement d'une molécule sur un intervalle de temps  $t$  est donné par

$$\vec{r}(t) - \vec{r}(0) = \int_0^t \vec{v}(t') dt' \quad (3.18)$$

et le déplacement carré moyen correspondant s'écrit [108]

$$\begin{aligned} \langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle &= \left\langle \left( \int_0^t \vec{v}(t') dt' \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left( \int_0^t \vec{v}(t') dt' \right) \left( \int_0^t \vec{v}(t'') dt'' \right) \right\rangle \\ &= \left\langle 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \vec{v}(t') \cdot \vec{v}(t'') \right\rangle = 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \vec{v}(t') \cdot \vec{v}(t'') \rangle \end{aligned}$$

où  $\langle \vec{v}(t') \cdot \vec{v}(t'') \rangle$  est la fonction d'autocorrélation des vitesses de la molécule entre les instants  $t'$  et  $t''$ . Si on suppose l'invariance des propriétés du liquide champagne au cours du temps alors le produit scalaire des vitesses ne dépend plus des instants  $t'$  et  $t''$  mais seulement de leur différence  $t' - t''$  et on obtient

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \vec{v}(t' - t'') \cdot \vec{v}(0) \rangle = 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle$$

si on effectue le changement de variable  $s = t' - t''$ . En posant  $F(t') = \int_0^{t'} \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle ds$  et en réalisant une intégration par parties (voir Annexe B) on obtient finalement

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = 2t \int_0^t \left(1 - \frac{s}{t}\right) \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle ds. \quad (3.19)$$

Sachant que  $MSD(t) = 6Dt$  aux temps longs ( $t \rightarrow +\infty$ ), l'expression qui relie la fonction d'autocorrélation des vitesses d'une molécule à son coefficient de diffusion  $D$ , aussi appelée *formule de Green-Kubo pour la diffusion*, devient

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{3} \int_0^t \left(1 - \frac{s}{t}\right) \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle ds \\ \Rightarrow D &= \frac{1}{3} \int_0^{+\infty} \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle ds \quad \text{quand } t \rightarrow +\infty. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Notons qu'il existe des fonctions de Green-Kubo pour d'autres grandeurs physiques (eg, viscosité, conductivité thermique, conductivité électrique), qui correspondent donc toutes à l'intégration d'une fonction d'autocorrélation.

Bien que le MSD et la formule de Green-Kubo pour la diffusion soient mathématiquement identiques, leur exploitation numérique diffère. En effet, la formule de Green-Kubo

est basée sur le calcul d'une fonction d'autocorrélation des vitesses et les vitesses décroissent typiquement en quelques centaines de femtosecondes. Le stockage des vitesses toutes les 1 ps conduit donc à des valeurs peu précises de  $D$  car on intègre beaucoup de bruit. Dans ce contexte, un bon compromis a été trouvé en prolongeant la phase de production de 1 ns avec un stockage de données chaque 0.1 ps. Le calcul des coefficients de diffusion avec la formule de Green-Kubo sur ce nouveau jeu de données permet d'améliorer la qualité des résultats pour une même masse de données à traiter. Les fonctions d'autocorrélation des vitesses et les valeurs des coefficients de diffusion qui en découlent ont été calculées à partir des outils GROMACS **gmx velacc** et **gmx analysis**, respectivement.

### 3.3.1.3 Correction apportée aux coefficients de diffusion

L'ensemble de nos simulations sont effectuées dans des boîtes cubiques avec conditions aux bords périodiques (PBC en anglais pour *periodic boundary conditions*). Or Yeh et Hummer ont montré que la valeur des coefficients d'auto-diffusion de molécules d'eau TIP3P et de particules Lennard-Jones était influencée par la taille de la boîte lorsque des conditions aux bords périodiques étaient employées [109]. Pour s'affranchir de ce problème ils ont proposé une correction à appliquer aux coefficients d'auto-diffusion :

$$D_0 = D_{PBC} + \frac{\xi k_B T}{6\pi\eta L} \quad (3.21)$$

où  $D_0$  est le coefficient d'auto-diffusion corrigé ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $D_{PBC}$  est le coefficient d'auto-diffusion initial extrait des simulations de dynamique moléculaire ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $T$  est la température (K),  $\eta$  est la viscosité dynamique du liquide (Pa s),  $L$  est la longueur du côté de la boîte cubique (m), et  $\xi$  est une constante égale à 2.837297. Si on considère l'équation de Stokes-Einstein pour les fluides visqueux (ie, conditions aux bords non glissantes)

$$D_0 \approx \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (3.22)$$

alors  $D_0$  peut aussi être exprimé en fonction du rayon hydrodynamique  $R$  de la particule qui diffuse,

$$D_0 \approx D_{PBC} \left(1 - \frac{\xi R}{L}\right)^{-1}. \quad (3.23)$$

L'équation (3.23) étant approchée, on préférera l'équation (3.21), dont la seule inconnue est la viscosité  $\eta$ .

### 3.3.2 Viscosité

La viscosité d'une solution hydroalcoolique carbonatée peut être estimée à partir de la relation de Stokes-Einstein ou à partir de la formule de Green-Kubo pour la viscosité ou du calcul de la fonction d'autocorrélation des courants transverses (TCAF en anglais pour *transverse current autocorrelation function*).

#### 3.3.2.1 Relation de Stokes-Einstein et viscosité dynamique

En œnologie, les expérimentateurs mesurent généralement la viscosité cinématique  $\nu$  et la masse volumique  $\rho$  d'une boisson pour obtenir sa viscosité dynamique  $\eta = \nu\rho$ . Ils peuvent alors estimer le coefficient de diffusion d'une espèce au sein du liquide en appliquant la formule de Stokes-Einstein (3.22) [34, 102, 110, 111].

Comme les coefficients de diffusion sont facilement accessibles par dynamique moléculaire on peut simplement déduire la viscosité dynamique d'une solution hydroalcoolique carbonatée à une température donnée de la relation de Stokes-Einstein pourvu que le coefficient de diffusion et le rayon hydrodynamique d'une espèce du mélange (eg, le CO<sub>2</sub>) soient connus. Deux définitions ont été proposées pour ce rayon hydrodynamique :

1. La distance moyenne RMS (*Root Mean Square*) des atomes de la molécule à leur centre de masse

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\vec{r}_i - \vec{r}_{COM})^2}. \quad (3.24)$$

2. Le rayon de giration des molécules

$$R_{gir} = \sqrt{\frac{1}{M_{tot}} \sum_{i=1}^n m_i (\vec{r}_i - \vec{r}_{COM})^2}. \quad (3.25)$$

Dans ces formules,  $n$  est le nombre d'atomes de la molécule,  $m_i$  est la masse de l'atome  $i$ , et  $M_{tot}$  est la masse totale de la molécule. On montrera dans le chapitre 5 que  $R_{rms}$  semble être une définition plus pertinente que  $R_{gir}$ . Notons que ces rayons ne sont moyennés que sur 100 pas de la dynamique, soit  $2 \times 10^4$  molécules dans le cas du CO<sub>2</sub>, ce qui reste largement suffisant en raison de la rigidité de la molécule.

#### 3.3.2.2 Courants transverses et viscosité de cisaillement

La relation de Stokes-Einstein est extrêmement simple d'utilisation une fois que le rayon hydrodynamique d'une molécule du mélange (le CO<sub>2</sub> par exemple) est estimé. Cependant, il paraît peu pertinent d'utiliser cette méthode pour déterminer une valeur de la viscosité à injecter dans l'équation (3.21) qui permet de corriger la valeur du coefficient de diffusion puisque la formule de Stokes-Einstein dépend elle-même du coefficient

de diffusion. Il devient donc nécessaire d'effectuer un calcul de la viscosité du mélange indépendant de celui des coefficients de diffusion.

Les deux techniques les plus répandues pour déterminer la viscosité de cisaillement consistent à intégrer la fonction d'autocorrélation des composantes hors diagonales du tenseur de pression (formule de Green-Kubo) ou à calculer la fonction d'autocorrélation des courants transverses (TCAF) du liquide dans l'espace de Fourier [112]. En pratique, le formalisme de la seconde méthode est plus général, la formule de Green-Kubo pouvant d'ailleurs en être déduite. Je vais donc m'attacher à décrire la philosophie de cette méthode bien qu'elle fasse appel à des notions d'hydrodynamique bien au-delà du sujet de cette thèse.

Soit un champ de moments transverses de faibles amplitudes  $\vec{u}(\vec{r})$  de la forme

$$\vec{u}(\vec{r}) = (0, u_y(x), 0) \quad (3.26)$$

où la fonction  $u_y(x)$  respecte une équation de diffusion qui dépend de la viscosité  $\eta$  et de la masse volumique  $\rho$  du liquide

$$\frac{\partial u_y}{\partial t} = \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2}. \quad (3.27)$$

Supposons maintenant que l'on recherche l'expression de  $u_y(x, t)$  telle que  $u_y(x, 0)$  soit une onde plane

$$u_y(x, 0) = u_y^0 \exp(ik_x x). \quad (3.28)$$

La fonction d'autocorrélation des courants transverses  $C_\perp(k_x, t)$  s'écrit

$$C_\perp(k_x, t) = \langle u_y^{\text{micro}}(k_x, t) u_y^{\text{micro}}(k_x, 0) \rangle \quad (3.29)$$

où les  $u_y^{\text{micro}}(k_x, t)$  sont les coefficients de Fourier des fonctions  $u_y^{\text{micro}}(x, t)$ , versions microscopiques des champs de moments transverses  $u_y(x, t)$ . Si  $k_x$  est suffisamment petit et  $t$  est suffisamment grand alors l'hydrodynamique s'applique et  $C_\perp(k_x, t)$  doit décroître exponentiellement

$$C_\perp(k_x, t) \sim \exp\left(-\frac{\eta k_x^2}{\rho} t\right). \quad (3.30)$$

En d'autres termes, le calcul de  $C_\perp(k_x, t)$  doit permettre d'accéder à la viscosité.

En pratique, les champs de moment transverses  $u_\perp^{\text{micro}}(k, t)$  sont calculés pour les vecteurs d'onde

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3) \quad (3.31)$$

avec  $n_1, n_2, n_3$  des entiers et  $L$  la longueur du côté de la boîte de simulation. Dans le cas de mes simulations de dynamique moléculaire portant sur des solutions hydroalcool-

liques carbonatées, 16 vecteurs d'onde  $\vec{k}$  correspondant à 4 normes  $||\vec{k}||$  différentes sont considérés (on posera  $L \approx 11.1$  nm dans les applications numériques pour fixer les idées) :

- Les trois vecteurs (1,0,0), (0,1,0), et (0,0,1) qui correspondent aux directions orthogonales aux faces du cube, de norme  $k = \frac{2\pi}{L} \approx 0.566 \text{ nm}^{-1}$ .
- Les 6 vecteurs (1,1,0), (1,0,1), (0,1,1), (1,-1,0), (1,0,-1), et (0,1,-1) qui correspondent aux directions des diagonales des faces du cube, de norme  $k = \frac{2\sqrt{2}\pi}{L} \approx 0.801 \text{ nm}^{-1}$ .
- Les 4 vecteurs (1,1,1), (-1,1,1), (1,-1,1), et (1,1,-1) qui correspondent aux directions des diagonales du cube, de norme  $k = \frac{2\sqrt{3}\pi}{L} \approx 0.981 \text{ nm}^{-1}$ .
- Les 3 vecteurs (2,0,0), (0,2,0), et (0,0,2) qui correspondent aux directions caractérisant la reproduction périodique de la boîte de simulation, de norme  $k = \frac{4\pi}{L} \approx 1.132 \text{ nm}^{-1}$ .

16 TCAFs sont calculés selon ces directions à l'aide de l'outil GROMACS **gmx tcdf** qui exploite des données stockées toutes les 1 ps de la phase de production de 10 ns. Cet outil ajuste aussi les TCAFs sur une expression de la forme

$$C_{\perp}(k, t) = \exp\left(-\frac{t}{2\tau}\right) \left[ \cosh\left(\frac{\Omega t}{2\tau}\right) + \frac{1}{\Omega} \sinh\left(\frac{\Omega t}{2\tau}\right) \right] \quad (3.32)$$

où  $\tau$  est un temps de relaxation microscopique et  $\Omega = \sqrt{1 - 4\tau(\eta/\rho)k^2}$  avec  $\rho$  la masse volumique du liquide. Remarquons que l'équation (3.32) est une réécriture, utilisée dans GROMACS, de la relation proposée par Palmer [112] pour ajuster les TCAFs. Puisque  $\Omega$  dépend de la viscosité de cisaillement  $\eta(k)$ , l'estimation de  $\eta(k)$  est directe une fois les paramètres d'ajustement convergés. Comme les 16 TCAFs ne correspondent qu'à 4 valeurs de  $k$  différentes, il est courant de moyenner les valeurs de  $\eta(k)$  correspondant à la même valeur de  $k$ . Les valeurs moyennes de  $\eta(k)$  ainsi obtenues sont finalement ajustées sur l'expression  $\eta(k) = \eta_0 + ak^2$  où  $a$  est un paramètre réel ajustable et  $\eta_0$  est la viscosité de cisaillement recherchée, correspondant à  $k = 0$  donc à une longueur d'onde infinie.

### 3.4 Propriétés thermodynamiques des solutions hydroalcooliques carbonatées

Au delà des propriétés de transport telles que la diffusion du  $\text{CO}_2$  qui joue un rôle essentiel dans le processus d'effervescence, l'évolution des propriétés thermodynamiques des boissons carbonatées avec la température et le degré alcoolique revêtent également un grand intérêt. Par exemple, les bouteilles de champagne sont conçues pour résister à des pressions d'environ 12 atm pendant trois semaines et à une montée en pression à 20 atm pendant quelques minutes alors que la pression en leur sein est de 5-6 bar typiquement. Sachant que la pression dans une bouteille fermée a tendance à augmenter avec l'élévation de température, il peut être intéressant de savoir évaluer des quantités telles que la capacité calorifique  $C_p$  ou le coefficient de dilatation thermique du champagne pour une pression  $p$  donnée. Par ailleurs, dans nos simulations de dynamique moléculaire, on a été contraint d'utiliser les compressibilités isothermes  $\kappa_T$  de l'eau, connues avec une grande précision, à la place de celles de boissons carbonatées pour lesquelles aucune table n'existe à ma connaissance. De nombreuses simulations ayant été réalisées pour différentes températures et degrés alcooliques (voir les chapitres 4 et 5), on peut désormais évaluer la pertinence de notre hypothèse initiale concernant la compressibilité isotherme des solutions hydroalcooliques carbonatées.

Dans l'ensemble isotherme-isobare ( $NpT$ ), la probabilité  $P_\alpha$  pour que le système se trouve dans le micro-état  $\alpha$  s'écrit

$$P_\alpha = \frac{\exp(-\beta H_\alpha)}{\sum_\alpha \exp(-\beta H_\alpha)} \quad (3.33)$$

où  $H_\alpha = E_\alpha + pV_\alpha$  est l'enthalpie du microétat  $\alpha$  avec  $E_\alpha$  son énergie,  $V_\alpha$  son volume, et  $p$  la pression. Dans la suite de cette section, on se propose de démontrer les formules de fluctuation permettant de calculer la capacité calorifique à pression constante  $C_p$ , le coefficient de dilatation thermique  $\alpha_p$  et la compressibilité isotherme  $\kappa_T$ .

#### 3.4.1 Capacité calorifique à pression constante

L'expression générale de la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  est

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (3.34)$$

En pratique, les calculs dans l'ensemble  $NpT$  sont réalisés en remplaçant  $H$  par sa valeur moyenne  $\langle H \rangle$  ce qui permet d'obtenir une formule de fluctuation pour  $C_p$  qui dépend de



la variance de l'enthalpie.

$$\begin{aligned}
 C_p &= \left( \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} \\
 &= -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_{\alpha} P_{\alpha} H_{\alpha} \right) = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\sum_{\alpha} H_{\alpha} e^{-\beta H_{\alpha}}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta H_{\alpha}}} \right) \\
 &= -\frac{1}{k_B T^2} \left[ \frac{\sum_{\alpha} -H_{\alpha}^2 e^{-\beta H_{\alpha}}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta H_{\alpha}}} + \frac{\left( \sum_{\alpha} H_{\alpha} e^{-\beta H_{\alpha}} \right) \left( \sum_{\alpha} H_{\alpha} e^{-\beta H_{\alpha}} \right)}{\left( \sum_{\alpha} e^{-\beta H_{\alpha}} \right)^2} \right] \\
 &= \frac{1}{k_B T^2} \left[ \sum_{\alpha} P_{\alpha} H_{\alpha} H_{\alpha} - \left( \sum_{\alpha} P_{\alpha} H_{\alpha} \right) \left( \sum_{\alpha} P_{\alpha} H_{\alpha} \right) \right] \\
 &= \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{k_B T^2}.
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

Notons que l'équation (3.35) est couramment divisée par le nombre de molécules  $N$  si le liquide est pur (un seul type de molécule) ou par la masse totale du système  $M_{tot}$  si le liquide est complexe (plusieurs types de molécules). Cette normalisation permet de rendre l'équation indépendante de la taille du système et revient, si  $C_p$  est divisée par  $M_{tot}$ , à remplacer la capacité calorifique exprimée en  $\text{J K}^{-1}$  par une quantité qualifiée de capacité calorifique spécifique exprimée en  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ , plus facile à comparer aux données expérimentales. Par ailleurs, notons que dans les simulations de dynamique moléculaire, la température  $T$  n'est pas rigoureusement constante puisque la température cible est imposée par un thermostat. Par conséquent,  $T$  doit être remplacée par  $\langle T \rangle$  dans les formules de fluctuation. On obtient finalement

$$C_p[\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}] = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{M_{tot} k_B \langle T \rangle^2}. \tag{3.36}$$

La relation (3.36) n'est pas la seule manière d'évaluer la capacité calorifique à partir de simulations de dynamique moléculaire. En effet, il est aussi possible d'exploiter la définition (3.34) de la capacité calorifique en ajustant l'enthalpie, grandeur connue avec une bonne précision dans mes simulations, sur un polynôme fonction de la température  $T$  (voir chapitre 6). Notons que la représentation des enthalpies à partir d'un polynôme en  $T$  permet de réduire le bruit des données pour souligner les tendances mais cette représentation polynomiale est elle-même associée à la forme choisie. Quelle que soit la méthode utilisée remarquons cependant qu'on s'attend à ce que les valeurs tirées des simulations de dynamique moléculaire surestiment d'environ  $0.5 \text{ kJ K}^{-1} \text{kg}^{-1}$  les valeurs expérimentales car il est impossible de reproduire le caractère quantique des vibrations moléculaires dans des simulations classiques. Des termes correctifs doivent donc être appliqués aux capacités calorifiques "classiques" pour retrouver les valeurs expérimentales [39].

### 3.4.2 Coefficient de dilatation thermique

L'expression générale du coefficient de dilatation thermique  $\alpha_p$  est

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.37)$$

On remarque que cette formule est aisée à comprendre physiquement. D'une part, le volume d'un système augmentant généralement lorsque sa température augmente<sup>6</sup> il est naturel de définir  $\alpha_p$  avec un signe positif. D'autre part, la division par  $V$  permet d'éviter que la valeur de  $\alpha_p$  ne dépende de la taille du système. Pour les calculs dans l'ensemble  $NpT$  on est amené à remplacer le volume  $V$  par la valeur moyenne du volume,  $\langle V \rangle$ , ce qui permet d'obtenir une formule de fluctuation très similaire à celle obtenue pour  $C_p$ . En suivant la même démarche que pour le calcul de  $C_p$ , on trouve

$$\alpha_p = \frac{1}{\langle V \rangle} \left( \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial T} \right)_p = \frac{\langle VH \rangle - \langle V \rangle \langle H \rangle}{\langle V \rangle k_B T^2}. \quad (3.38)$$

Cette formule ne dépend plus de la variance de l'enthalpie mais de la covariance entre l'enthalpie et le volume du système. Sachant que la température  $T$  doit être remplacée par  $\langle T \rangle$  on obtient finalement

$$\alpha_p [\text{K}^{-1}] = \frac{\langle VH \rangle - \langle V \rangle \langle H \rangle}{\langle V \rangle k_B \langle T \rangle^2}. \quad (3.39)$$

Comme pour la capacité calorifique, les coefficients  $\alpha_p$  peuvent être déterminés en ajustant une grandeur physique, le volume  $V$  du système dans le cas présent, sur un polynôme en  $T$ . Une dérivation de ce polynôme donne alors directement accès aux coefficients  $\alpha_p$  à partir de la formule (3.37).

### 3.4.3 Compressibilité isotherme

L'expression de la compressibilité isotherme  $\kappa_T$  d'un liquide a déjà été brièvement discutée dans la section 3.2.2. Si on remplace le volume  $V$  par sa valeur moyenne  $\langle V \rangle$ , comme cela a été fait pour le calcul de la formule de fluctuation caractéristique du coeffi-

---

6. L'eau est un contre-exemple bien connu puisque sa température de masse volumique maximale est de 4°C.

cient de dilatation thermique  $\alpha_p$ , on obtient :

$$\begin{aligned}\kappa_T &= -\frac{1}{\langle V \rangle} \left( \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p} \right)_T \\ &= -\frac{1}{\langle V \rangle} \frac{\partial}{\partial p} \left( \sum_{\alpha} P_{\alpha} V_{\alpha} \right) = -\frac{1}{\langle V \rangle} \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\sum_{\alpha} V_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} + pV_{\alpha})}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} + pV_{\alpha})}} \right)\end{aligned}\quad (3.40)$$

$$\begin{aligned}&= -\frac{1}{\langle V \rangle} \left[ \frac{\sum_{\alpha} -\beta V_{\alpha}^2 e^{-\beta H_{\alpha}}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta H_{\alpha}}} + \frac{\left( \sum_{\alpha} V_{\alpha} e^{-\beta H_{\alpha}} \right) \left( \sum_{\alpha} \beta V_{\alpha} e^{-\beta H_{\alpha}} \right)}{\left( \sum_{\alpha} e^{-\beta H_{\alpha}} \right)^2} \right] \\ &= \frac{1}{k_B T \langle V \rangle} \left[ \sum_{\alpha} P_{\alpha} V_{\alpha}^2 - \left( \sum_{\alpha} P_{\alpha} V_{\alpha} \right)^2 \right] = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{k_B T \langle V \rangle}.\end{aligned}\quad (3.41)$$

La compressibilité isotherme dépend donc de la variance du volume  $V$ . Sachant que la température  $T$  doit être remplacée par  $\langle T \rangle$  on obtient finalement

$$\kappa_T [\text{bar}^{-1}] = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{k_B \langle T \rangle \langle V \rangle}.\quad (3.42)$$

Contrairement à la capacité calorifique et au coefficient de dilatation thermique, il n'est pas possible d'évaluer la compressibilité isotherme par ajustement d'un polynôme sur une grandeur physique pertinente. En effet, les simulations dont je dispose ont toutes été réalisées à une pression de l'ordre de 1 bar et une évaluation de la compressibilité isotherme à partir de la relation (3.6) nécessiterait l'ajustement du volume en fonction de la pression  $p$  du système à température constante.

### 3.4.4 Conclusion sur le calcul des propriétés thermodynamiques

Pour un système donné (nombre d'atomes  $N$  fixe), les formules de fluctuation de la capacité calorifique  $C_p$ , du coefficient de dilatation thermique  $\alpha_p$ , et de la compressibilité isotherme  $\kappa_T$  ne dépendent donc que de la température moyenne  $\langle T \rangle$ , du volume moyen  $\langle V \rangle$ , de l'enthalpie moyenne  $\langle H \rangle$ , de la variance de l'enthalpie, de la variance du volume, et de la covariance entre l'enthalpie et le volume. Toutes ces grandeurs sont très faciles à extraire des simulations de dynamique moléculaire. On reviendra sur l'ensemble des formules de fluctuation précédentes, sur leur fiabilité par rapport aux méthodes d'ajustements polynomiaux et sur leur capacité à prédire les propriétés thermodynamiques de solutions hydroalcooliques carbonatées dans le chapitre 6.

## 3.5 Propriétés de l'eau

### 3.5.1 Liaisons hydrogènes

L'eau a de nombreuses propriétés remarquables, telles qu'une très forte capacité calorifique de l'ordre de  $4.18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et un solide dont le volume occupe plus de place que le liquide. Ces propriétés sont liées à l'existence de liaisons dont l'intensité est bien inférieure à celle de liaisons covalentes ou ioniques, les liaisons hydrogènes (liaisons H). Dans le cas de solutions hydroalcooliques carbonatées, ces liaisons sont formées par l'interaction entre un atome d'hydrogène appartenant au groupement hydroxyle d'une molécule d'eau ou d'EtOH et un atome d'oxygène d'une autre molécule de la solution ( $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH, ou  $\text{CO}_2$ ). Il existe plusieurs définitions géométriques des liaisons H permettant de les identifier et donc de les dénombrer dans une simulation de dynamique moléculaire. J'ai adopté la définition préconisée par Chandler [113] selon laquelle

1. la distance  $R_{O_d-O_a}$  entre l'atome d'oxygène donneur  $O_d$  et l'atome d'oxygène accepteur  $O_a$  doit rester inférieure à 0.35 nm.
2. l'angle  $\theta_{H-O_d-O_a}$  ne doit pas dépasser  $35^\circ$ .

Un exemple de liaison H entre deux molécules d'eau est illustré sur la figure 3.4.

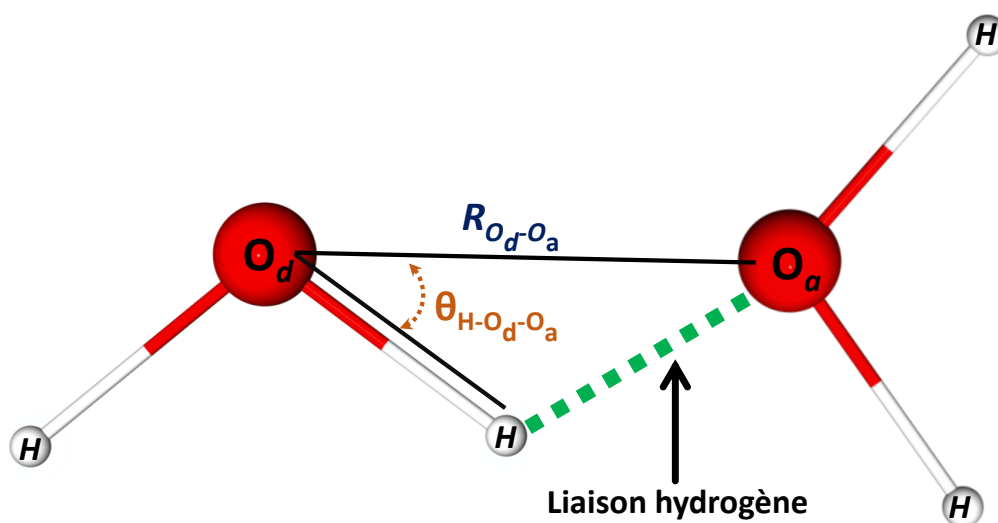


Figure 3.4 – Représentation schématique d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.

Les liaisons H jouent un rôle important dans la cohésion de solutions aqueuses et j'ai tout naturellement cherché à évaluer leur nombre dans des solutions hydroalcooliques carbonatées décrites à partir de différents modèles d'eau. Bien évidemment toutes les molécules du mélange ne contribuent pas à l'établissement de liaisons H à la même hauteur, le nombre de liaisons H dépendant de la composition chimique des molécules et

de leur géométrie. Par exemple, si une molécule d'eau peut partager au maximum deux atomes d'hydrogène avec une autre molécule du mélange, elle peut accepter quatre atomes d'hydrogène puisqu'elle dispose de deux doublets non liants. Elle peut donc a priori être impliquée dans six liaisons H, même si le nombre de liaisons H effectivement réalisé est en fait plus proche de 3 ou 4 en moyenne dans l'eau liquide [44]. Une molécule d'EtOH ne peut quant à elle donner qu'un seul atome d'hydrogène, celui de sa fonction alcool, mais peut aussi accepter quatre liaisons H en raison des 2 doublets non liants sur son atome d'oxygène. En pratique, j'ai évalué que chaque molécule d'une solution hydroalcoolique carbonatée composée de 40 000 H<sub>2</sub>O (OPC), 200 CO<sub>2</sub> (EPM2) et 1760 EtOH est approximativement impliquée dans  $\approx 3.75$ <sup>7</sup> liaisons H à une température de 293 K et une pression de 1 bar. Ce nombre est plausible puisque ces mélanges sont essentiellement constitués d'eau et que l'EtOH est moins enclin à effectuer des liaisons H que l'eau. On reviendra sur une analyse plus fine du nombre de liaisons H en fonction du modèle moléculaire et de la température dans le chapitre 4.

Dans mes simulations, le nombre de liaisons H est déterminé à l'aide de l'outil GRO-MACS **gmx hbond**. Seules les données correspondant aux 100 premières picosecondes de la phase de production sont exploitées pour calculer les nombres moyens de liaisons H à chaque instant d'une trajectoire. Cela permet de réduire le temps de traitement de données<sup>8</sup> et ne nuit en rien à mes résultats, la différence entre le nombre de liaisons H moyenné sur 100 ou 10<sup>4</sup> ps n'étant pas visible sur les figures.

### 3.5.2 Paramètre d'ordre tétraédrique

Du fait de l'existence de liaisons H entre les molécules d'eau, ces molécules ont tendance à adopter un arrangement tétraédrique, comme le montre la figure 3.5. Cette propriété est d'ailleurs recherchée dans la plupart des modèles d'eau, certains considérant des angles de 109.47° pour favoriser ce type d'arrangement, comme c'est le cas de l'angle H-O-H dans le modèle SPC/E (voir section 2.2.1) et des angles L-O-L dans les modèles à 5 sites (voir section 2.2.3). Le caractère tétraédrique d'un arrangement de molécules d'eau peut être évalué à l'aide d'un paramètre d'ordre tétraédrique (POT) tel que celui proposé par Chau et Hardwick [114]. Notons que ces paramètres d'ordre ne concernent que les molécules d'eau et la présence de molécules de CO<sub>2</sub> et d'EtOH dans les solutions hydroalcooliques carbonatées devrait donc légèrement réduire le nombre d'arrangements tétraédriques détectés, par rapport à l'eau pure. Les POTs sont scindés en deux compo-

---

7. Pour le modèle d'eau OPC, qui conduit à 78648 liaisons H à 293 K, chaque molécule est en moyenne impliquée dans  $78648 \times 2 / (40\,000 + 200 + 1760) \approx 3.75$  liaisons H, le "2" provenant du fait que deux molécules sont impliquées dans une liaison H.

8. Dans l'absolu ces calculs ne sont pas très longs mais des problèmes techniques récurrents sur les supercalculateurs utilisés m'ont poussé à optimiser au mieux mon utilisation des ressources disponibles.

santes, une composante radiale, notée  $S_k$ , et une composante angulaire, notée  $S_g$ .

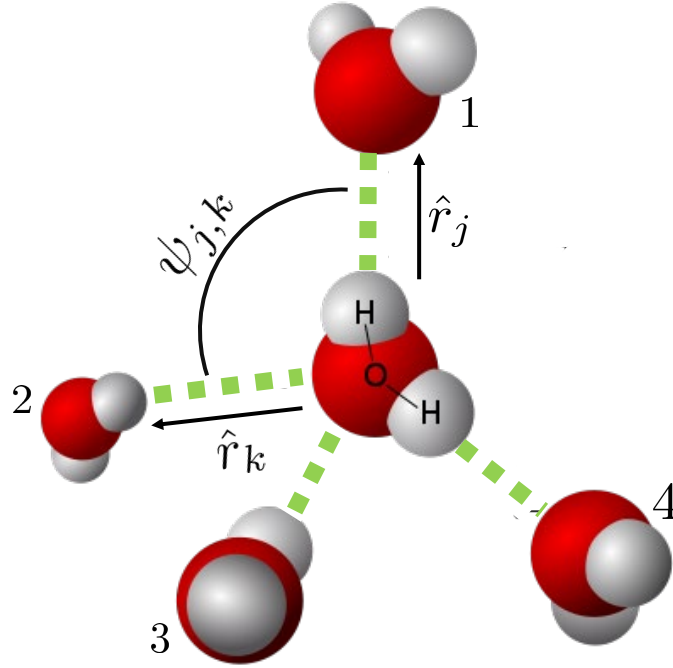


Figure 3.5 – Structure tétraédrique entre une molécule d'eau et ses quatre plus proches voisines liées par des liaisons hydrogène.

La composante radiale  $S_k$  est donnée par

$$S_k = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^4 \frac{(r_k - \bar{r})^2}{4\bar{r}^2} = \frac{1}{12} \sum_{k=1}^4 \left( \frac{r_k}{\bar{r}} - 1 \right)^2 \quad (3.43)$$

où  $\bar{r}$  est la moyenne arithmétique des distances O-O entre l'atome d'oxygène central et les quatre atomes d'oxygène périphériques.  $S_k$  donne une mesure de la variance des distances O-O, elle est nulle pour un tétraèdre parfait et augmente lorsque l'arrangement des cinq atomes d'oxygène s'écarte de la tétraédricité.

La composante angulaire  $S_g$  est donnée par

$$S_g = \frac{3}{32} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 \left( \cos \psi_{j,k} + \frac{1}{3} \right)^2 = \frac{3}{32} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 \left( \hat{r}_j \cdot \hat{r}_k + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (3.44)$$

où  $\psi_{j,k}$  est l'angle entre les vecteurs unitaires de position  $\hat{r}_j$  et  $\hat{r}_k$  reliant l'atome d'oxygène central et deux des quatre premiers atomes d'oxygène voisins (il existe six angles  $\psi_{j,k}$ , voir figure 3.5).  $S_g = 0$  pour un tétraèdre parfait et  $S_g = 1$  pour l'arrangement extrêmement non tétraédrique où les vecteurs unitaires de position se superposent ( $\psi_{j,k} = 0 \forall j,k$ ).

Ces paramètres d'ordre étant utilisés pour la première fois au sein de notre équipe, nous avons décidé d'écrire un programme qui permet de les calculer pour l'ensemble des  $10^4$  pas de dynamique stockés au cours de la phase de production et de tester la

convergence des distributions obtenues en fonction du nombre de pas considérés. Sachant que 40 000 molécules d'eau doivent être traitées à chaque pas de la dynamique et qu'un POT est calculé pour chacune des molécules d'eau (une molécule d'eau occupant le centre de chaque arrangement tétraédrique), on obtient un ensemble de  $4 \times 10^8$  POTs à calculer au total pour une seule trajectoire. Cela conduirait à des jours voire des semaines de calculs et on a décidé de paralléliser le programme en MPI (*Message Passing Interface*). L'algorithme est très simple puisque les POTs sont indépendants les uns des autres et on peut donc se contenter d'effectuer la division euclidienne du nombre de POTs à calculer ( $N_{\text{POT}}$ ) par le nombre de processeurs désiré ( $p$ ) avant de les répartir sur les processeurs.

$$N_{\text{POT}} = np + r \quad (3.45)$$

où  $n$  est le nombre minimum de POTs à calculer par processeur pour optimiser leur charge et  $r$  est le reste de la division euclidienne. Comme  $r \ll n$  puisque  $p \lesssim 100$ , on peut tout simplement rajouter les  $r$  POTs non attribués au premier processeur défini dans le communicateur MPI (processeur 0). Cette procédure permet de calculer l'ensemble des POTs en quelques heures et nous a permis de montrer que les distributions (voir la figure 3.6) sont convergées avec seulement 100 pas de temps (ie,  $4 \times 10^6$  POTs). On reviendra sur les POTs dans le chapitre 4.

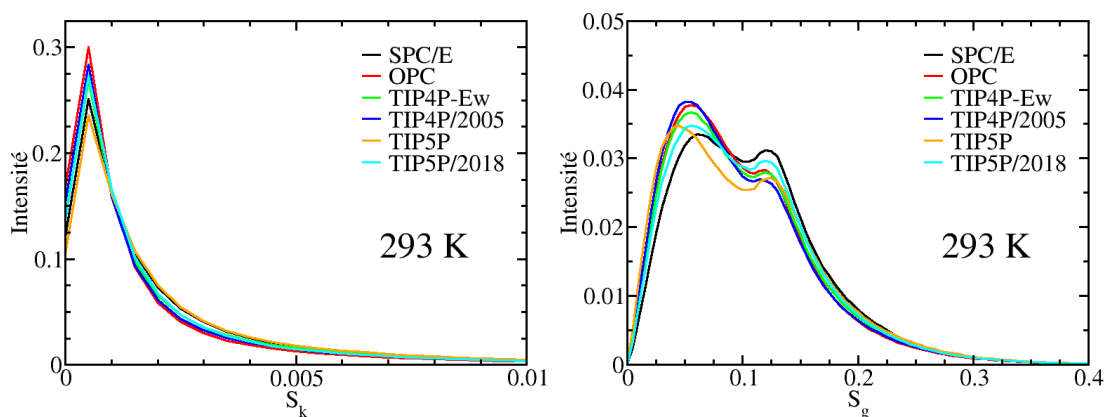


Figure 3.6 – Distributions de la composante radiale ( $S_k$ ) et angulaire ( $S_g$ ) de POTs d'une solution hydroalcoolique carbonatée composée de 200 molécules de  $\text{CO}_2$  (modèle EPM2) à 293 K pour six modèles d'eau.

### 3.5.3 Moments multipolaires de l'eau

Dans les sections précédentes, nous avons introduit des grandeurs (nombre de liaisons H et POTs) qui visent à caractériser le réseau de molécules d'eau. D'autres propriétés de ces molécules telles que leurs moments multipolaires (dipôles et quadropôles surtout)

sont aussi couramment déterminées pour jauger la précision des modèles moléculaires utilisés pour l'eau. Une partie des paramètres du modèle OPC sont même ajustés pour optimiser les valeurs du dipôle et de la composante transverse du quadrupôle de l'eau (voir section 2.2.2.3) [38]. Comme ce modèle s'est avéré très efficace pour modéliser la diffusion du CO<sub>2</sub> dans les solutions hydroalcooliques carbonatées représentatives de vins de Champagne (voir le chapitre 4) on a cherché à définir un critère qui permettrait de comparer la structure multipolaire de modèles d'eau à celle du modèle OPC. La première étape consiste à définir et calculer les moment multipolaires de l'eau, au moins jusqu'aux octopôles.

Les composantes cartésiennes d'un moment multipolaire d'ordre  $l$  ( $l = 1$  pour un dipôle  $\vec{\mu}$ ,  $l = 2$  pour un quadrupôle  $\Theta$  et  $l = 3$  pour un octopôle  $\Omega$ ) sont données par la relation générale [115] :

$$\hat{\xi}_{\alpha\beta\cdots\nu}^{(l)} = \frac{(-1)^l}{l!} \sum_{i=1}^n q_i r_i^{2l+1} \frac{\partial}{\partial r_{i\nu}} \cdots \frac{\partial}{\partial r_{i\beta}} \frac{\partial}{\partial r_{i\alpha}} \left( \frac{1}{r_i} \right) \quad (3.46)$$

où  $\alpha, \beta, \cdots, \nu \in \{x, y, z\}$ ,  $q_i$  est la charge de l'atome  $i$ ,  $r_i$  est la norme du vecteur position de l'atome  $i$ , et  $n$  est le nombre de porteurs de charge. Des calculs simples conduisent aux formules suivantes pour les composantes cartésiennes des trois moments multipolaires d'ordres les plus bas :

$$\mu_\alpha = \hat{\xi}_\alpha^{(1)} = \sum_{i=1}^n q_i r_{i\alpha} \quad (3.47a)$$

$$\Theta_{\alpha\beta} = \hat{\xi}_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n q_i (3r_{i\alpha}r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (3.47b)$$

$$\Omega_{\alpha\beta\gamma} = \hat{\xi}_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n q_i [5r_{i\alpha}r_{i\beta}r_{i\gamma} - r_i^2 (r_{i\alpha}\delta_{\beta\gamma} + r_{i\beta}\delta_{\alpha\gamma} + r_{i\gamma}\delta_{\alpha\beta})]. \quad (3.47c)$$

Ces formules sont utilisées pour déterminer l'expression des moments multipolaires de plus bas ordres de molécules d'eau rigides décrites par des modèles à  $n$  sites ( $n = 3 - 5$ ) selon les conventions indiquées sur la figure 3.7. On notera que, conformément à la plupart des articles traitant des moments multipolaires de l'eau, nous avons introduit de nouvelles quantités pour les quadrupôles et les octopôles, à savoir :

$$Q_0 = \Theta_{zz}, \quad Q_T = \frac{1}{2}(\Theta_{yy} - \Theta_{xx}), \quad \Omega_0 = \Omega_{zzz}, \quad \Omega_T = \frac{1}{2}(\Omega_{yyz} - \Omega_{xxz}). \quad (3.48)$$

Ces moments multipolaires, ainsi que les trois composantes cartésiennes des dipôles, sont les seuls discutés dans ma thèse.

Les composantes des moments multipolaires pour les modèles d'eau à 3 sites (eg,



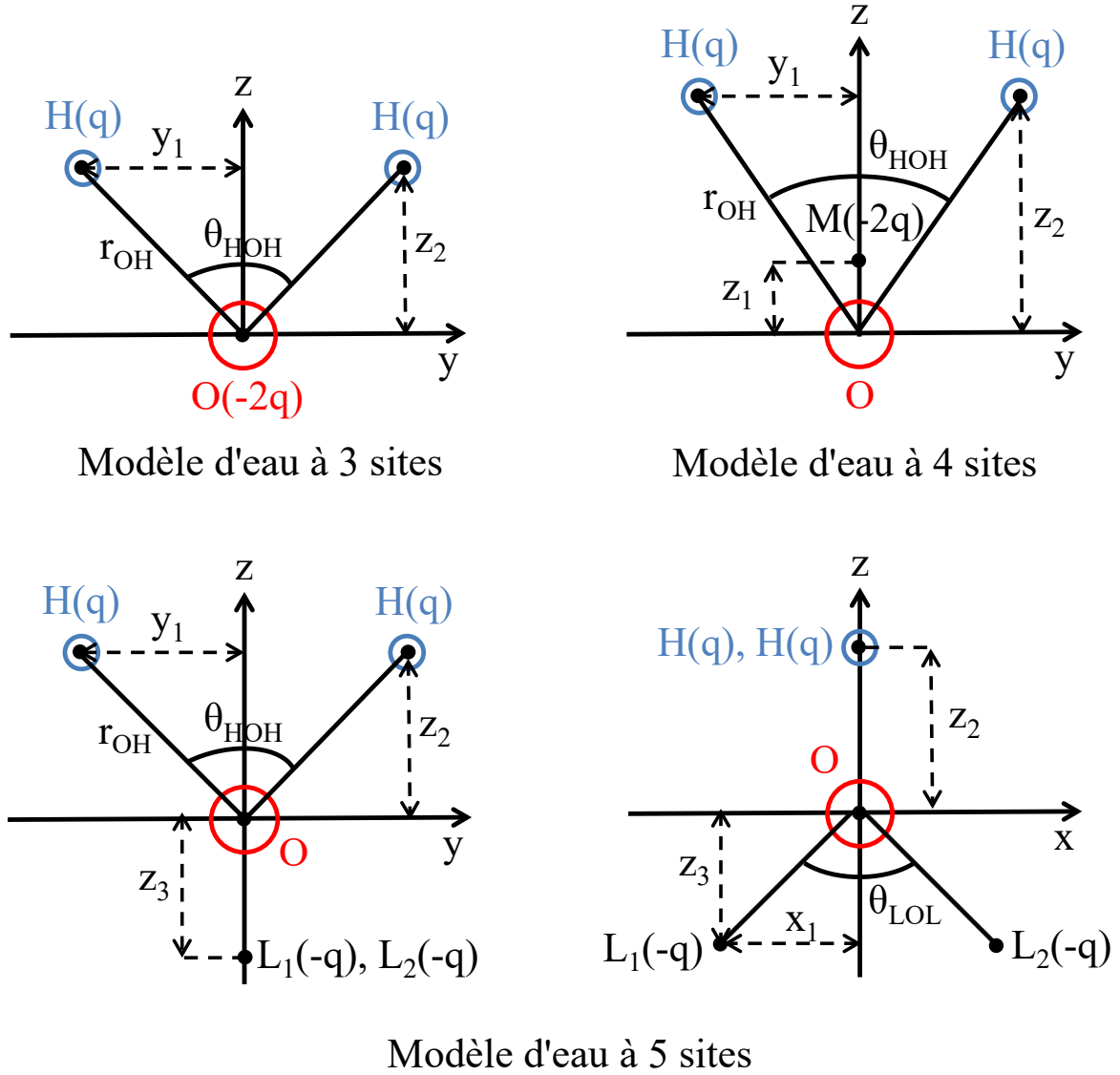


Figure 3.7 – Conventions pour le calcul des moments multipolaires de molécules d'eau décrites par des modèles à  $n$  sites ( $n = 3 - 5$ ).

SPC, SPC/E et TIP3P) sont :

$$\mu_x = \mu_y = 0 \quad \mu_z = 2qz_2 \quad (3.49a)$$

$$Q_T = \frac{3}{2}qy_1^2 \quad Q_0 = 2q \left( z_2^2 - \frac{y_1^2}{2} \right) \quad (3.49b)$$

$$\Omega_T = \frac{5}{2}qz_2y_1^2 \quad \Omega_0 = qz_2(2z_2^2 - 3y_1^2). \quad (3.49c)$$

Les composantes des moments multipolaires pour les modèles d'eau à 4 sites (eg, TIP4P,

TIP4P-Ew, TIP4P/2005 et OPC) sont :

$$\mu_x = \mu_y = 0 \quad \mu_z = 2q(z_2 - z_1) \quad (3.50a)$$

$$Q_T = \frac{3}{2}qy_1^2 \quad Q_0 = -2q\left(z_1^2 - z_2^2 + \frac{y_1^2}{2}\right) \quad (3.50b)$$

$$\Omega_T = \frac{5}{2}qz_2y_1^2 \quad \Omega_0 = q[2(z_2^3 - z_1^3) - 3z_2y_1^2]. \quad (3.50c)$$

Enfin, les composantes des moments multipolaires pour les modèles d'eau à 5 sites (eg, TIP5P et TIP5P-E) sont définies comme suit :

$$\mu_x = \mu_y = 0 \quad \mu_z = 2q(z_2 + z_3) \quad (3.51a)$$

$$Q_T = \frac{3}{2}q(x_1^2 + y_1^2) \quad Q_0 = 2q\left(z_2^2 - z_3^2 + \frac{x_1^2 - y_1^2}{2}\right) \quad (3.51b)$$

$$\Omega_T = \frac{5}{2}q(z_2y_1^2 - z_3x_1^2) \quad \Omega_0 = q[2(z_2^3 + z_3^3) - 3(z_3x_1^2 + z_2y_1^2)]. \quad (3.51c)$$

Il est intéressant de noter que les expressions des composantes des moments multipolaires pour le modèle d'eau à 5 sites TIP5P/2018 sont un peu différentes de celles obtenues pour les modèles TIP5P et TIP5P-E car une charge négative est également située sur l'atome d'oxygène dans le modèle TIP5P/2018. Les charges sont donc étiquetées par rapport à l'atome (réel ou virtuel) sur lequel elles se trouvent, à savoir  $q_O$  pour l'oxygène,  $q_H$  pour l'hydrogène et  $q_L$  pour un doublet non liant. Les composantes des moments multipolaires deviennent alors :

$$\mu_x = \mu_y = 0 \quad \mu_z = 2(q_H z_2 - q_L z_3) \quad (3.52a)$$

$$Q_T = \frac{3}{2}(q_H y_1^2 - q_L x_1^2) \quad Q_0 = q_H(2z_2^2 - y_1^2) + q_L(2z_3^2 - x_1^2) \quad (3.52b)$$

$$\Omega_T = \frac{5}{2}(q_H z_2 y_1^2 + q_L z_3 x_1^2) \quad \Omega_0 = 2(q_H z_2^3 - q_L z_3^3) + 3(q_L z_3 x_1^2 - q_H z_2 y_1^2). \quad (3.52c)$$

L'approche la plus simple pour comparer la structure multipolaire d'un modèle d'eau par rapport à celle du modèle OPC consiste à calculer le RMS de la différence entre les moments multipolaires de plus bas ordres (ie, dipôle, quadrupôle, octopôle) du modèle en question (ie, SPC/E, TIP4P-Ew, TIP4P/2005, TIP5P, et TIP5P/2018) et ceux du modèle OPC. Le paramètre ainsi obtenu s'écrit :

$$\Delta \xi_{\text{OPC}}^i = \sqrt{\frac{1}{5} \left[ \left( \frac{\mu_z^i}{\mu_{\text{OPC}}^i} - 1 \right)^2 + \left( \frac{Q_0^i}{Q_{\text{OPC}}^i} - 1 \right)^2 + \left( \frac{Q_T^i}{Q_{\text{OPC}}^i} - 1 \right)^2 + \left( \frac{\Omega_0^i}{\Omega_{\text{OPC}}^i} - 1 \right)^2 + \left( \frac{\Omega_T^i}{\Omega_{\text{OPC}}^i} - 1 \right)^2 \right]} \quad (3.53)$$

où  $i$  fait référence au modèle d'eau testé,  $\mu_z$  est le dipôle,  $Q_0$  et  $Q_T$  sont les deux composantes quadrupolaires considérées, et  $\Omega_0$  et  $\Omega_T$  sont les deux composantes octopolaires considérées. Dans le cas où les octopôles ne sont pas inclus dans l'équation (3.53), le

facteur  $1/5$  doit être remplacé par  $1/3$ .

## PARTIE II

### Résultats



## CHAPITRE

### 4

# DIFFUSION DU CO<sub>2</sub> DANS LES VINS DE CHAMPAGNE

## Sommaire

---

|            |                                                                       |            |
|------------|-----------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4.1</b> | <b>Présentation de l'article 1 (journal ACS Omega)</b>                | <b>96</b>  |
| 4.1.1      | Influence des modèles d'eau                                           | 96         |
| 4.1.1.1    | Enthalpies et liaisons H                                              | 96         |
| 4.1.1.2    | Caractère tétraédrique du réseau de molécules d'eau                   | 97         |
| 4.1.1.3    | Recommandations sur les modèles d'eau à utiliser                      | 98         |
| 4.1.2      | Différences entre les modèles d'eau : rôle des moments multi-polaires | 98         |
| 4.1.3      | Influence des modèles du CO <sub>2</sub>                              | 99         |
| 4.1.4      | Diffusion dans les vins de Champagne bruts                            | 100        |
| 4.1.5      | Conclusion                                                            | 100        |
| <b>4.2</b> | <b>Article 1 (open access)</b>                                        | <b>102</b> |
| 4.2.1      | Informations complémentaires de l'article 1                           | 111        |

---

## 4.1 Présentation de l'article 1 (journal ACS Omega)

Dans cette première publication, une étude précise des coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> dans des solutions hydroalcooliques carbonatées représentatives de vins de Champagne bruts a été entreprise en fonction de la température afin d'identifier les modèles moléculaires les plus appropriés pour décrire la diffusion du CO<sub>2</sub> dans ces vins effervescents. Six modèles d'eau (SPC/E, TIP4P-Ew, TIP4P/2005, OPC, TIP5P, et TIP5P/2018) et trois modèles de CO<sub>2</sub> (EPM2, TraPPE, ZD<sup>1</sup>) ont été comparés et leur capacité à reproduire les résultats expérimentaux obtenus pour des solutions hydroalcooliques carbonatées a notamment été discutée en termes d'enthalpie, de nombre de liaisons hydrogène (liaisons H), d'arrangement tétraédrique des molécules d'eau et de moments multipolaires de l'eau. Des recommandations pour la construction de modèles de solutions hydroalcooliques carbonatées fiables ont aussi été formulées et une comparaison aux données expérimentales obtenues pour des champagnes bruts a été proposée pour clore cette étude.

### 4.1.1 Influence des modèles d'eau

Les valeurs des coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> obtenues pour six modèles d'eau rigides couplés avec des molécules de CO<sub>2</sub> décrites par le modèle populaire EPM2 et des molécules d'éthanol (EtOH) modélisées par le champ de force OPLS-aa sont présentées sur la figure 2 de l'article (voir section 4.2). Toutes les simulations présentent une dépendance à la température qualitativement similaire, les coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> augmentant régulièrement avec la température, et les résultats ne sont pas qualitativement influencés par l'approche adoptée pour évaluer les coefficients de diffusion (MSD ou formule de Green-Kubo pour la diffusion). Cependant, les modèles TIP4P/2005 et OPC sont les seuls modèles d'eau en accord quasi quantitatif avec les coefficients de diffusion expérimentaux extraits de mesures RMN réalisées sur des échantillons de solutions hydroalcooliques carbonatées aux cinq températures d'intérêt (de 277 K à 293K pas pas de 4 K). La surestimation des coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> dans les mélanges contenant des molécules d'eau TIP5P ou SPC/E peut notamment être mise en évidence par l'examen de propriétés énergétiques ou structurales du liquide telles que son enthalpie, le nombre de liaisons H ou les paramètres d'ordre tétraédrique (POT<sup>2</sup>) moyens de l'eau.

#### 4.1.1.1 Enthalpies et liaisons H

D'après la figure 3a, l'enthalpie la plus faible est obtenue pour le mélange contenant des molécules d'eau OPC, tandis que la plus élevée est obtenue pour celui contenant des

---

1. Noté MSM-ZD dans l'article.

2. TOP en anglais pour *tetrahedral order parameter*.

molécules d'eau TIP5P, ce qui dénote une plus grande cohésion du premier mélange et donc une diffusion a priori plus lente des molécules, en accord avec les coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> tracés sur la figure 2. Le classement relatif des enthalpies des autres modèles suit à peu près celui de leurs coefficients de diffusion bien que nous nous serions intuitivement attendus à ce que les modèles TIP4P/2005 et TIP4P-Ew donnent des enthalpies plus faibles que les modèles TIP5P/2018 et SPC/E, respectivement, si la règle précédente était rigoureusement respectée.

La dépendance de l'enthalpie des six systèmes considérés vis-à-vis de la température peut aussi être analysée par le biais du dénombrement des liaisons H. La figure 3b montre que les modèles OPC et TIP4P/2005 ont le plus grand nombre moyen de liaisons H à toutes les températures, suivis des modèles TIP4P-Ew, SPC/E, TIP5P/2018 et TIP5P, ce dernier ayant 3 à 6% de liaisons H en moins que les autres modèles. Ces observations sont compatibles avec les valeurs des enthalpies, bien que nous ne puissions pas corrélérer exactement ces deux quantités puisque les énergies dépendent non seulement du nombre de liaisons H mais aussi de la profondeur des puits et des distances d'équilibre de toutes les interactions impliquées dans le mélange.

#### 4.1.1.2 Caractère tétraédrique du réseau de molécules d'eau

Comme les interactions entre les molécules d'eau contribuent à plus de 90% des liaisons H [33], l'arrangement microscopique des molécules d'eau, évaluable à l'aide de POTs, peut fournir des informations supplémentaires sur les réseaux moléculaires dans nos simulations. En particulier, la température influence peu la composante radiale moyenne des POTs,  $\langle S_k \rangle$ , qui reste à peu près constante à des valeurs comprises entre  $1.73 \times 10^{-3}$  pour le modèle OPC et  $2.31 \times 10^{-3}$  pour le modèle TIP5P (voir la figure 3c). OPC et TIP4P/2005 sont les modèles dont la variance des distances O-O est la plus faible, ce qui suggère que leurs réseaux moléculaires sont les moins flexibles. On peut remarquer que le classement des modèles d'eau sur la figure 3c est exactement celui que nous aurions pu déduire des coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> si une corrélation avait été établie entre la flexibilité du réseau de molécules d'eau et l'aptitude des molécules de CO<sub>2</sub> à diffuser. Les composantes angulaires moyennes des POTs de l'eau,  $\langle S_g \rangle$ , ont des comportements qualitatifs similaires pour tous les modèles à l'exception du modèle TIP5P, qui conduit à une augmentation plus nette de ce paramètre (voir la figure 3d). Le caractère tétraédrique s'estompe lentement avec l'augmentation de la température, le réseau d'eau construit à partir des modèles OPC et TIP4P/2005 présentant le caractère tétraédrique le plus prononcé à toutes les températures.



#### 4.1.1.3 Recommandations sur les modèles d'eau à utiliser

L'accord avec les données de RMN <sup>13</sup>C des coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> tirés des simulations de dynamique moléculaire utilisant les modèles d'eau OPC et TIP4P/2005 démontre qu'une faible enthalpie, un nombre élevé de liaisons H, et une faible valeur de TOPs semblent des conditions requises pour espérer une modélisation correcte de la diffusion du CO<sub>2</sub> dans les solutions hydroalcooliques carbonatées. De plus, un certain nombre d'études antérieures [33,34,116] ont considéré le modèle d'eau TIP5P comme un candidat potentiel pour l'étude de la diffusion moléculaire dans les boissons carbonatées, une habitude qui devrait être abandonnée au regard de mes résultats.

#### 4.1.2 Différences entre les modèles d'eau : rôle des moments multipolaires

Pour cerner plus finement les raisons possibles de l'efficacité des modèles OPC et TIP4P/2005, nous avons comparé les stratégies suivies pour construire les six modèles d'eau. Ces stratégies peuvent différer les uns des autres de par leurs protocoles de simulations (taille de la boîte, distances de coupure des interactions de Coulomb et de Lennard-Jones (LJ), et corrections à longue portée), les propriétés cibles choisies, et les procédures d'ajustement des paramètres du modèle.

La plupart des différences concernant les protocoles de simulation ne peuvent pas expliquer sans ambiguïté les différences observées sur la figure 2, car les rayons de coupure sont similaires pour les six modèles ( $\sim 0.8 - 0.9$  nm) et le modèle convergé à partir de simulations effectuées dans la plus grande boîte de simulation (ie, TIP5P/2018 avec  $N = 2069$ ) ne donne pas les meilleurs résultats alors qu'on pourrait s'attendre intuitivement à ce que ce modèle soit celui pour lequel les corrections liées à la prise en compte des conditions aux bords périodiques soient les plus faibles. De plus, l'ajout de corrections à longue portée aux interactions non liantes peut avoir une influence notable sur certaines grandeurs (eg, les masses volumiques) dans les simulations avec le modèle TIP5P mais cet inconvénient ne devrait pas s'appliquer aux modèles TIP4P-Ew, TIP4P/2005, TIP5P/2018 et OPC qui incluent des corrections à longue portée pendant le processus de convergence de leurs paramètres.

Par ailleurs, tous les modèles, à l'exception d'OPC, imposent la géométrie de la molécule d'eau (longueur de la liaison O-H et angle H-O-H) et utilisent des propriétés cibles de l'eau comme les énergies de vaporisation, les masses volumiques du liquide ou la température de masse volumique maximale pour optimiser les charges partielles de l'eau et les paramètres LJ de la paire O-O. L'originalité du modèle OPC réside dans le soin particulier apporté par Izadi et al. [38] à l'optimisation des trois moments multipolaires de plus bas ordres de l'eau pour obtenir une géométrie de l'eau capable d'améliorer notamment

les prédictions des énergies libres de solvation de petites molécules. Les valeurs du paramètre  $\Delta\xi_{\text{OPC}}^i$  [voir Eq.(3.53)] obtenues pour les modèles SPC/E, TIP5P et TIP5P/2018 s'écartent de celle du modèle OPC (le zéro des  $\Delta\xi_{\text{OPC}}^i$ , par définition) d'au moins 0.13 et elles sont significativement modifiées par la prise en compte des octopôles (voir la figure 4). Au contraire, les modèles TIP4P-Ew et TIP4P/2005 présentent des écarts rms beaucoup plus faibles par rapport au modèle OPC, ( $\Delta\xi_{\text{OPC}} \lesssim 0.09$ ), et ne sont pas sensibles à l'ajout d'octopôles. Une description électrostatique appropriée de l'eau est donc probablement nécessaire pour améliorer l'accord avec les expériences, mais le fait que TIP4P-Ew présente une valeur de  $\Delta\xi_{\text{OPC}}^i$  plus faible que celle du modèle TIP4P/2005, tout en donnant des coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> de moins bonne qualité, souligne le fait qu'une description appropriée des moments multipolaires n'est qu'une partie de la solution. Dans les mélanges hydroalcooliques carbonatés, le comportement plus satisfaisant du modèle TIP4P/2005, basé sur la même géométrie de la molécule d'eau que le modèle TIP4P-Ew, peut provenir de l'ajustement de ses paramètres sur les propriétés de l'eau liquide et de glaces, ce qui rend ce modèle plus polyvalent. En particulier, le modèle TIP4P/2005 est connu pour reproduire les diagrammes de phase de manière beaucoup plus précise que le modèle TIP4P-Ew.

### 4.1.3 Influence des modèles du CO<sub>2</sub>

Bien que OPC et TIP4P/2005 soient les modèles d'eau conduisant au meilleur accord avec les expériences de RMN lorsqu'ils sont combinés avec des molécules de CO<sub>2</sub> décrites par le modèle EPM2, il pourrait être pertinent d'évaluer l'impact sur les résultats du modèle utilisé pour le CO<sub>2</sub>. À titre d'exemple, la figure 5 rassemble les coefficients de diffusion théoriques du CO<sub>2</sub> déduits de simulations de dynamique moléculaire réalisées avec le modèle OPC et trois modèles de CO<sub>2</sub>, à savoir EPM2, TraPPE, et ZD, en contraignant les liaisons ou en les laissant libres de vibrer. Un bon accord avec la courbe expérimentale est atteint pour les modèles EPM2 et TraPPE quelles que soient les contraintes sur les liaisons. Il est intéressant de noter que la qualité des résultats semble légèrement inférieure pour ZD, notamment pour le calcul avec liaisons contraintes, alors que ce modèle a été en partie conçu pour améliorer la modélisation des interactions H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> sur une large gamme de températures et de pressions. Une explication possible est que les auteurs semblaient particulièrement intéressés par des applications géochimiques modélisées à l'aide du modèle d'eau SPC/E. La combinaison de molécules de CO<sub>2</sub> décrites par le modèle ZD avec des molécules d'eau SPC/E pourrait améliorer la description du mélange mais nous ne nous attendons pas à une amélioration de la qualité des valeurs des coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> dans les solutions hydroalcooliques carbonatées. En effet, la valeur des coefficients d'auto-diffusion de l'eau est déjà surestimée de 8% dans l'eau SPC/E pure et l'ajout d'EtOH dans le mélange pourrait entraîner une surestimation supplémentaire des

coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub>, comme l'illustre la figure 2 lorsque le modèle EPM2 est utilisé. Il convient aussi de noter que la faible influence du modèle du CO<sub>2</sub> sur les résultats peut provenir de la faible concentration de CO<sub>2</sub> dans les solutions hydroalcooliques carbonatées considérées dans ce travail, ces solutions respectant les proportions typiques des vins de Champagne bruts.

#### 4.1.4 Diffusion dans les vins de Champagne bruts

Le modèle OPC, et dans une moindre mesure le modèle TIP4P/2005, semblant être les modèles d'eau les mieux adaptés à l'étude de la diffusion du CO<sub>2</sub> dans des solutions hydroalcooliques carbonatées représentatives de vins de Champagne bruts, et le modèle du CO<sub>2</sub> ayant peu d'effet sur les résultats, les résultats tirés de simulations combinant les modèles d'eau OPC ou TIP4P/2005 et le modèle du CO<sub>2</sub> EPM2, sont comparés aux données expérimentales correspondant à des champagnes bruts sur la figure 6. On remarque aisément sur la figure 6c que les valeurs des coefficients de diffusion expérimentaux obtenus pour des solutions hydroalcooliques carbonatées sont proches de celles obtenues pour des champagnes bruts, ce qui confirme notre hypothèse selon laquelle les champagnes bruts peuvent être modélisés en première approximation comme des solutions hydroalcooliques carbonatées. Par ailleurs, les viscosités expérimentales sont très bien reproduites par l'application de la formule de Stokes-Einstein dans laquelle le rayon hydrodynamique du CO<sub>2</sub> est identifié à son rayon rms [voir Eq.(3.24)]. L'accord est moins bon avec le calcul de la fonction d'autocorrélation des courants transverses (TCAF) mais cette méthode a le mérite de conduire à une courbe monotone de la viscosité qui suit la tendance expérimentale. En outre, il est bien connu que l'évaluation des TCAFs est très sensible à la qualité des données [112], et augmenter l'échantillon de données utilisé pour calculer les TCAFs aurait éventuellement amélioré les résultats. Enfin, remarquons que les masses volumiques déduites du modèle OPC paraissent en moins bon accord que celles obtenues avec le modèle TIP4P/2005. En réalité, il n'en est rien car l'incertitude sur les masses volumiques expérimentales utilisées comme référence [34] étaient grandement sous-estimées et des comparaisons avec des tables alcoolométriques semblent montrer que le modèle OPC reste le meilleur des deux modèles (voir le chapitre 5).

#### 4.1.5 Conclusion

Cet article avait pour objectif principal de déterminer les modèles moléculaires optimaux pour étudier la diffusion du CO<sub>2</sub> dans des solutions hydroalcooliques carbonatés pauvres en sucres, telles que les vins de Champagne bruts. Il semblerait qu'une combinaison du modèle d'eau OPC (ou éventuellement TIP4P/2005) avec un modèle commun pour le CO<sub>2</sub> (eg, EPM2) soit un très bon choix pour entreprendre des études plus

systematiques sur l'influence du degré alcoolique ou du taux de sucre sur les propriétés physico-chimiques de ces boissons effervescentes.

## 4.2 Article 1 (open access)


<http://pubs.acs.org/journal/acsodf>

Article

Toward In Silico Prediction of CO<sub>2</sub> Diffusion in Champagne Wines

Mohamed Ahmed Khairh, Gérard Liger-Belair, and David A. Bonhommeau\*

Cite This: *ACS Omega* 2021, 6, 11231–11239

Read Online

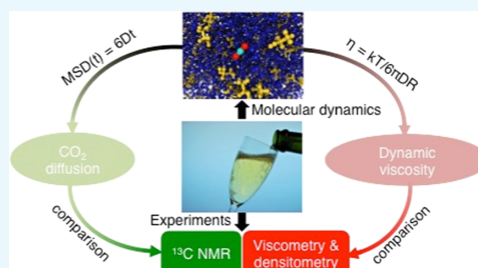
ACCESS |

Metrics &amp; More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** Carbon dioxide diffusion is the main physical process behind the formation and growth of bubbles in sparkling wines, especially champagne wines. By approximating brut-labeled champagnes as carbonated hydroalcoholic solutions, molecular dynamics (MD) simulations are carried out with six rigid water models and three CO<sub>2</sub> models to evaluate CO<sub>2</sub> diffusion coefficients. MD simulations are little sensitive to the CO<sub>2</sub> model but proper water modeling is essential to reproduce experimental measurements. A satisfactory agreement with nuclear magnetic resonance (NMR) data is only reached at all temperatures for simulations based on the OPC and TIP4P/2005 water models; the similar efficiency of these two models is attributed to their common properties such as low mixture enthalpy, same number of hydrogen bonds, alike water tetrahedrality, and multipole values. Correcting CO<sub>2</sub> diffusion coefficients to take into account their system-size dependence does not significantly alter the quality of the results. Estimates of viscosities deduced from the Stokes–Einstein formula are found in excellent agreement with viscometry on brut-labeled champagnes, while theoretical densities tend to underestimate experimental values. OPC and TIP4P/2005 water models appear to be choice water models to investigate CO<sub>2</sub> solvation and transport properties in carbonated hydroalcoholic mixtures and should be the best candidates for any MD simulations concerning wines, spirits, or multicomponent mixtures with alike chemical composition.



## 1. INTRODUCTION

Champagne wines are multicomponent aqueous solutions composed of ethanol (12.5% v/v), dissolved carbon dioxide (10–12 g L<sup>-1</sup>), sugars (<50 g L<sup>-1</sup>), a broad variety of ions (e.g., K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Cl<sup>-</sup>), and a multitude of complex organic compounds.<sup>1</sup> Under standard tasting conditions, after uncorking a bottle of champagne, the supersaturation of the liquid phase with diffusing CO<sub>2</sub> molecules results in the formation of bubbles by heterogeneous nucleation at the vicinity of cavities that may be salt crystals, glass scratches, or tiny vegetal pieces like cellulose fibers.<sup>2</sup> More precisely, the surface of a glass is always scattered with cellulose fibers coming from the environment. When a glass is poured with champagne, a gas pocket is trapped within the hollow (called lumen) of the hydrated cellulose fiber. This gas pocket grows due to the diffusion of CO<sub>2</sub> molecules through the wall of the cellulose fiber until its size is large enough for enabling the release of a CO<sub>2</sub> bubble at the fiber edge, as depicted in Figure 1a–d. The subsequent bubble dynamics is governed by the ability of bulk CO<sub>2</sub> molecules to penetrate into the newly born bubble. This additional amount of CO<sub>2</sub> makes the bubble grow, accelerate through buoyancy, and rise up to the free surface of the liquid, as illustrated in Figure 1e.<sup>3,4</sup>

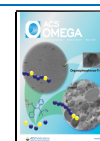
CO<sub>2</sub> diffusion is therefore the main physical process behind the formation and growth of bubbles in champagne wines, and more generally sparkling beverages. From the experimental point of view, the diffusion coefficients of CO<sub>2</sub> in champagnes

can be derived from nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy measurements,<sup>5–7</sup> by means of the Stejskal–Tanner equation<sup>8</sup> that relates the intensity of NMR spectra to the diffusion coefficient of species in the sample or by applying the Stokes–Einstein formula provided that a value of the dynamic viscosity of the liquid and an estimate of the CO<sub>2</sub> hydrodynamic radius are available.<sup>9</sup> In particular, <sup>13</sup>C NMR measurements performed on a brut-labeled champagne (concentration of sugars below 12 g L<sup>-1</sup>) at 293 K yielded  $D_{\text{CO}_2}(293 \text{ K}) = 1.41 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , a value similar to that obtained for a beer and another sparkling wine, but higher than for sodas and lower than for fizzy water.<sup>5</sup> The same order of magnitude was obtained by Autret et al. by nondestructive NMR measurements carried out on sealed bottles containing two different brut-labeled champagnes at 295 K,  $D_{\text{CO}_2}(295 \text{ K}) = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , despite a higher noise on NMR spectra in these experiments.<sup>6</sup> More recently, accurate series of <sup>13</sup>C NMR measurements on brut-labeled champagnes at temperatures ranging from 4 °C (fridge temperature) to 20 °C (ambient

Received: December 25, 2020

Accepted: February 22, 2021

Published: April 20, 2021

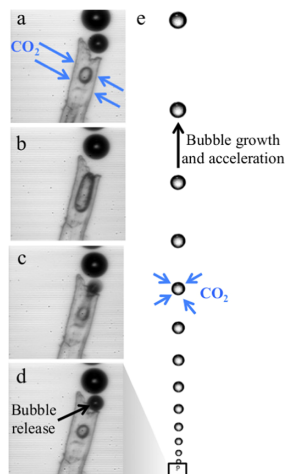


ACS Publications

© 2021 The Authors. Published by  
American Chemical Society

11231

<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06275>  
ACS Omega 2021, 6, 11231–11239



**Figure 1.** Successive steps of the life cycle of a CO<sub>2</sub> bubble in a glass of champagne, from its formation by heterogeneous nucleation in a cellulose fiber (a–d) to its release, growth, and rise in the champagne bulk (e).

temperature) lead to values of CO<sub>2</sub> diffusion coefficients extending from  $D_{\text{CO}_2}(277 \text{ K}) = 0.795 \pm 0.014 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  to  $D_{\text{CO}_2}(293 \text{ K}) = 1.287 \pm 0.004 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,<sup>7</sup> in agreement with experimental data by Autret et al.

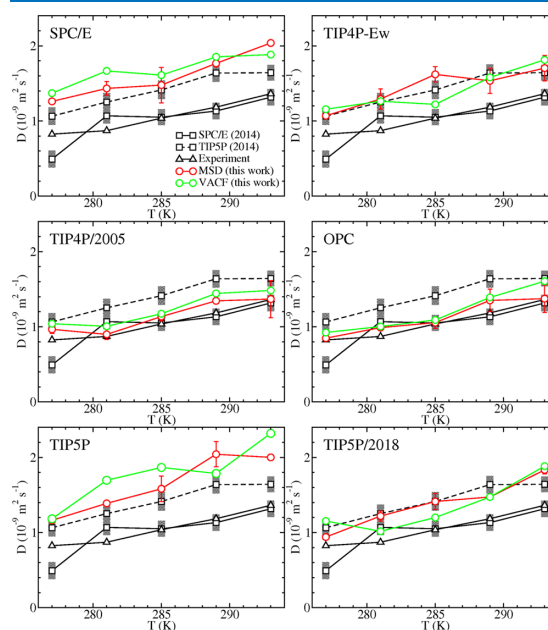
From the theoretical point of view, the molecular modeling of multicomponent systems like champagnes may seem involved but these mixtures can be regarded as carbonated hydroalcoholic solutions in first approximation. In this context, Perret et al. carried out molecular dynamics simulations of a carbonated water/ethanol mixture that respected brut-labeled champagne proportions in the isothermal–isobaric ensemble.<sup>10</sup> Water molecules were modeled either by the 3-site SPC/E model<sup>11</sup> or the 5-site TIPSP model,<sup>12</sup> CO<sub>2</sub> molecules by the popular EPM2 model,<sup>13</sup> and ethanol (EtOH) molecules by default parameters of the CHARMM27 force field.<sup>14</sup> By assuming champagnes as homogeneous and isotropic liquids on average, they were able to get CO<sub>2</sub> diffusion coefficients over the whole experimental temperature range, namely, from 277 to 293 K. Values obtained at temperatures above 285 K with the SPC/E water model were in close agreement with NMR measurements performed on carbonated hydroalcoholic solutions and brut-labeled champagnes.<sup>7</sup> However, the agreement was much more questionable at low temperatures ( $T < 285 \text{ K}$ ) where theoretical CO<sub>2</sub> diffusion coefficients strongly underestimated the experimental value at  $T = 277 \text{ K}$  and overestimated it at  $T = 281 \text{ K}$ . Moreover, CO<sub>2</sub> diffusion coefficients obtained with the TIPSP water model overestimated experimental data over the whole temperature range, a result later confirmed by alike studies conducted by Lv et al.,<sup>15</sup> although the temperature dependence seemed qualitatively correct. Finally, convergence issues due to the relatively short duration of the production runs (i.e., 1 ns) motivated the authors to employ replica exchange dynamics, a parallel approach that might not be needed to get accurate values of CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in a hydroalcoholic solution.

In the present work, a comprehensive study of CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in carbonated hydroalcoholic solutions is undertaken as a function of temperature in an attempt to identify the most suitable molecular models to describe the diffusion of CO<sub>2</sub>

in brut-labeled champagnes. Six water models and three CO<sub>2</sub> models are compared with each other before discussing deviations from experimental expectations in terms of enthalpy, number of hydrogen (H) bonds, tetrahedral arrangement of water molecules, and water multipole moments. Recommendations to build a reliable model for carbonated hydroalcoholic solutions representative of champagnes, and more generally, sparkling wines, are eventually supplied as concluding remarks.

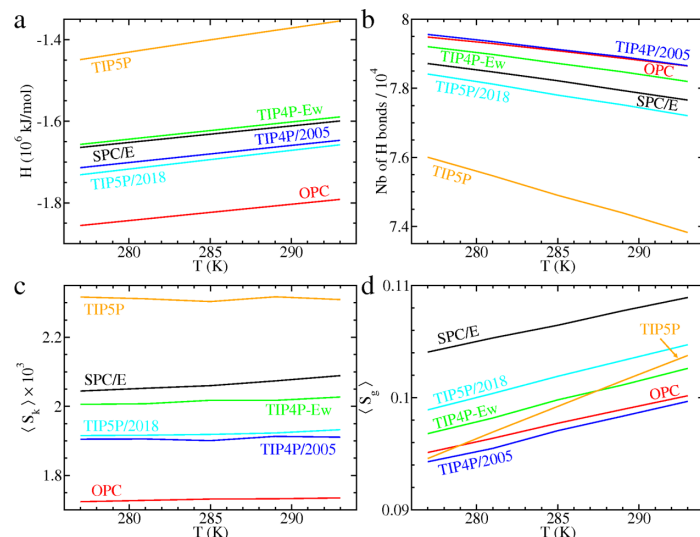
## 2. RESULTS AND DISCUSSION

**2.1. Influence of Water Models.** Molecular dynamics (MD) simulations based on classical force fields are practical tools to evaluate CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in water,<sup>16,17</sup> brines for applications in CO<sub>2</sub> capture and sequestration,<sup>18</sup> and sparkling wines.<sup>7,10,15</sup> In the latter field of research, a particular emphasis is brought to the interactions between CO<sub>2</sub> molecules and the other species of the mixture since CO<sub>2</sub> is responsible for the production of bubbles in sparkling beverages. Such a carbonated mixture being mainly composed of water (~95% of the quantity of matter), the water model in use should have a significant influence on the motion of molecules within the liquid. Figure 2 depicts CO<sub>2</sub> diffusion coefficients obtained for six rigid water models coupled with CO<sub>2</sub> molecules described by the popular EPM2 model and EtOH molecules modeled by the OPLSaa force field.<sup>19</sup> The temperature dependence of all



**Figure 2.** CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in a carbonated hydroalcoholic solution as a function of temperature for six water models (circles) coupled with the EPM2 CO<sub>2</sub> model. Diffusion coefficients are derived from the linearization of CO<sub>2</sub> MSDs (red circles) and the integration of CO<sub>2</sub> VACFs (green circles). These results are compared with experimental data (black upward triangles) and previous MD calculations (black squares) based on the SPC/E (black solid line) and TIPSP (black dashed line) water models.<sup>7</sup> The legend indicated in the top-left figure applies to the six figures. Reprinted (Adapted or Reprinted in part) with permission from ref 7. Copyright 2014 American Chemical Society.





**Figure 3.** Energy and structural properties of carbonated hydroalcoholic mixtures for six water models coupled with the EPM2 CO<sub>2</sub> model as a function of temperature. (a) Enthalpy, (b) number of H bonds, (c) average radial part  $\langle S_k \rangle$  of water TOPs, and (d) average angular part  $\langle S_k^w \rangle$  of water TOPs.

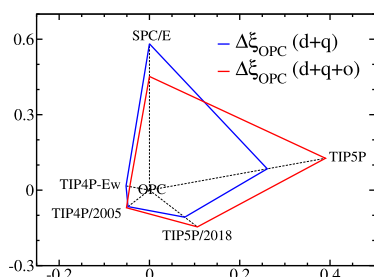
simulations is qualitatively similar, CO<sub>2</sub> diffusion coefficients steadily increasing with temperature, and the results are not qualitatively influenced by the approach followed to evaluate diffusion coefficients. However, TIP4P/2005<sup>20</sup> and OPC<sup>21</sup> are the only water models in almost quantitative agreement with experimental data extracted from <sup>13</sup>C NMR measurements on carbonated hydroalcoholic samples at all temperatures. Other water models yield diffusion coefficients that evolve in the vicinity of former TIPSP calculations that were known to overestimate the experimental values.<sup>7</sup> Although OPC provides the best agreement with experimental results to date, SPC/E replica exchange MD simulations carried out on shorter time scales (1 ns instead of 10 ns here) with more CO<sub>2</sub> molecules (500 instead of 200), and different force field parameters for EtOH molecules (CHARMM27 force field instead of OPLSaa force field), were noticeably accurate at temperatures  $T \geq 285$  K, a behavior that is not reproduced in the present study with the SPC/E model. The convergence of our results being checked with respect to the number of CO<sub>2</sub> molecules and simulation time, we attribute this deviation to variations in ethanol parameters.

The overestimated CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in carbonated hydroalcoholic mixtures containing TIPSP or SPC/E water molecules should be evidenced by energetic or structural properties of the liquid such as its enthalpy, its number of H bonds, or the average water tetrahedral order parameters (TOPs). According to Figure 3a, the lowest enthalpy is obtained for the mixture containing OPC water molecules, whereas the highest one is obtained for that containing TIPSP water molecules, which announces more cohesion of the former mixture and a subsequent slower molecular diffusion, in agreement with CO<sub>2</sub> diffusion coefficients plotted in Figure 2. Other models roughly abide by the previous observations, although we would have intuitively expected TIP4P/2005 and TIP4P-Ew to yield lower enthalpies than TIPSP/2018 and SPC/E, respectively, if the previous rule were rigorously respected. The temperature dependence of enthalpy can be

supplemented by the count of H bonds. Figure 3b shows that OPC and TIP4P/2005 have the maximum average number of H bonds at all temperatures, followed by TIP4P-Ew, SPC/E, TIPSP/2018, and TIPSP, which gets ~3–6% fewer H bonds than other models. These observations are compatible with enthalpies, although we cannot exactly correlate the two quantities since energies depend not only on the number of H bonds but also on the well depths and equilibrium distances of all interactions involved in the mixture. As interactions between water molecules contribute to more than 90% of H bonds,<sup>10</sup> the microscopic arrangement of water molecules can provide additional information on the molecular networks in place in our simulations. The average radial part of water TOPs,  $\langle S_k \rangle$ , depicted in Figure 3c is a measure of the variance of O–O bonds between a central water molecule and its four nearest neighbors, a value of zero corresponding to the perfect tetrahedron.<sup>22</sup> Temperature little influences this parameter that remains roughly constant at values in between  $1.73 \times 10^{-3}$  for OPC and  $2.31 \times 10^{-3}$  for TIPSP. OPC and TIP4P/2005 are the models with little variance, making their molecular networks less flexible, and the ranking of water models is exactly that we would have deduced from CO<sub>2</sub> diffusion coefficients if a correlation had been established between the flexibility of the water network and CO<sub>2</sub> diffusion. The qualitative trends of the average angular part of water TOPs,  $\langle S_k^w \rangle$ , plotted in Figure 3d are similar for all of the models except TIPSP, which is subjected to a sharper increase. Tetrahedrality is slowly lost as temperature increases, and the water network built from OPC and TIP4P/2005 has the highest tetrahedral characters at all temperatures. The agreement with <sup>13</sup>C NMR data of CO<sub>2</sub> diffusion coefficients derived from MD simulations using the OPC and TIP4P/2005 water models demonstrate that a low enthalpy, high number of H bonds, and low value of TOPs are the required conditions to hope for any proper modeling of CO<sub>2</sub> diffusion in carbonated hydroalcoholic solutions. Moreover, a number of past studies, including some of ours, considered the TIPSP water model as a candidate to investigate molecular diffusion in carbonated

beverages,<sup>7,10,15</sup> a habit that should be discarded according to these results.

To pinpoint more finely possible reasons for the efficiency of OPC and TIP4P/2005, we compare the strategies followed to build the six water models. These strategies may differ from each other by the computational details (e.g., box size, cutoff distances of Coulomb and Lennard–Jones (LJ) interactions, and long-range corrections) of benchmark Monte Carlo or MD simulations, by the target properties the model should accurately reproduce, and by the fitting process used to optimize the parameters of the model. Most computational details cannot unambiguously explain differences observed in Figure 2 since cutoff radii are similar for the six models ( $\sim 0.8$ – $0.9$  nm) and the model converged from simulations performed in the biggest simulation box (TIP5P/2018 with  $N = 2069$ ) does not yield the best results. Moreover, the addition of long-range corrections to nonbonding interactions is known to produce discrepancies, such as lower densities, in TIP5P simulations<sup>23</sup> but this drawback should not apply to TIP4P-Ew, TIP4P/2005, TIP5P/2018, and OPC that include long-range corrections during the convergence process of their parameters. All of the models, except OPC, impose the geometry of the water molecule (OH bond length and H–O–H angle) and use target water properties like energies of vaporization, liquid densities, or the temperature of maximum density to optimize the water partial charges and the O–O LJ parameters. The originality of OPC lies in the special care born by Izadi et al.<sup>21</sup> to optimize the three lower-order water multipole moments from target bulk properties to get a water geometry able to improve predictions of solvation free energies of small molecules. The average root-mean-squared (rms) deviation between the multipole moments obtained for OPC and for the five other water models is illustrated in Figure 4. SPC/E, TIP5P, and TIP5P/2018 values

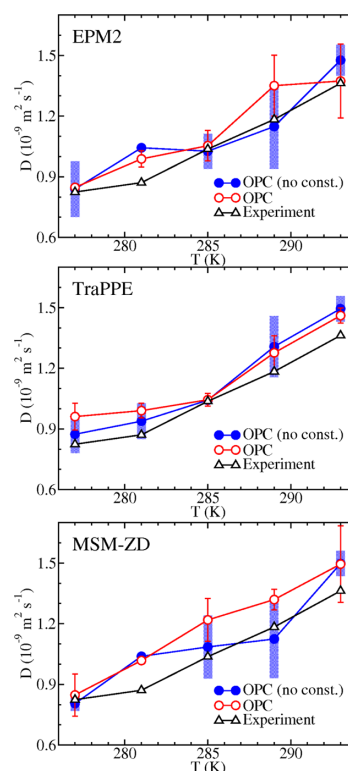


**Figure 4.** Polar diagram for the rms error  $\Delta\epsilon_{\text{OPC}}$  when dipoles and quadrupoles (d+q) or dipoles, quadrupoles, and octopoles (d+q+o) are included in the definition of  $\Delta\epsilon_{\text{OPC}}$ . The value of  $\Delta\epsilon_{\text{OPC}}$  matches the distance to the diagram center.

deviate from OPC ones by at least 0.13 and they are significantly modified by the account of octopoles. On the contrary, TIP4P-Ew and TIP4P/2005 exhibit much smaller rms deviations to OPC ( $\Delta\epsilon_{\text{OPC}} \lesssim 0.09$ ) and are not sensitive to the addition of octopoles. A proper electrostatic description through accurate water multipole moments is probably required to improve the agreement with experiments but the fact that TIP4P-Ew has an rms deviation to OPC smaller than TIP4P/2005 while yielding less accurate CO<sub>2</sub> diffusion coefficients emphasizes that a proper description of multipole moments is only part of the solution. In carbonated hydroalcoholic mixtures, the more satisfactory behavior of TIP4P/2005, based on the same water geometry as TIP4P-Ew, may come from parameter adjustments on both

liquid water and ice properties, which makes this model applicable to a broader class of systems. In particular, TIP4P/2005 is known to reproduce phase diagrams much more accurately than TIP4P-Ew.<sup>20</sup>

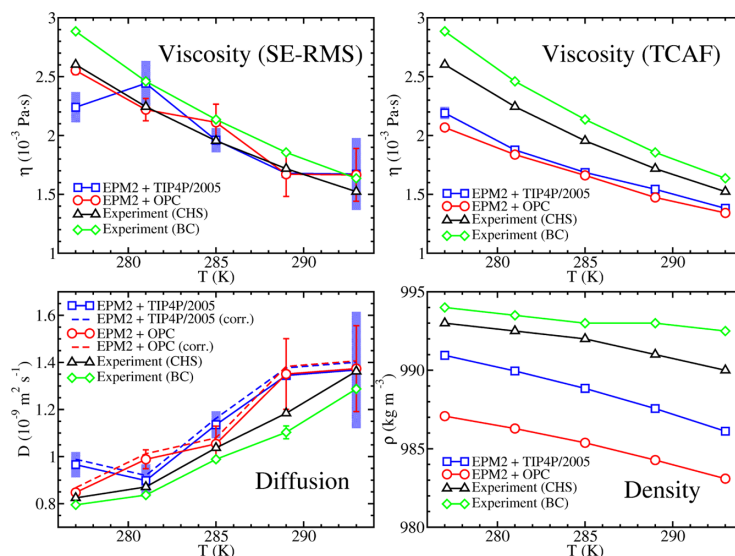
**2.2. Influence of Carbon Dioxide Models.** Although OPC and TIP4P/2005 are the water models leading to the best agreement with NMR experiments when combined with EPM2 CO<sub>2</sub> molecules, it might be relevant to evaluate the validity of this conclusion as CO<sub>2</sub> is described by other molecular models. As an example, Figure 5 gathers theoretical CO<sub>2</sub> diffusion



**Figure 5.** CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in a carbonated hydroalcoholic solution as a function of temperature for three CO<sub>2</sub> models coupled with the OPC water model, by constraining bonds (red open circles) or leaving them free to vibrate (blue filled circles). Experimental data are represented by black upward triangles.<sup>7</sup> Reprinted (Adapted or Reprinted in part) with permission from ref 7. Copyright 2014 American Chemical Society.

coefficients deduced from MD simulations carried out with OPC and three CO<sub>2</sub> models, namely, EPM2,<sup>24</sup> TraPPE,<sup>24</sup> and MSM-ZD,<sup>25</sup> by constraining bonds or leaving them free to vibrate. A close agreement with the experimental curve is reached for the EPM2 and TraPPE models whatever the constraints on bonds. Interestingly, the quality of the results is slightly lowered for MSM-ZD while this model was originally devised to better reproduce H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> interactions on a wide range of temperatures and pressures. One possible explanation is that the authors were particularly concerned by geochemical applications commonly modeled by the SPC/E water model. Combining MSM-ZD CO<sub>2</sub> and SPC/E water might improve the description of the mixture but we do not expect the occurrence





**Figure 6.** Experimental diffusion coefficients, viscosities, and densities of carbonated hydroalcoholic solutions (CHS) and brut-labeled champagnes (BC) compared with recommended theoretical data as a function of temperature. Theoretical diffusion coefficients corrected to take into account system-size dependence are depicted with dashed lines. Theoretical viscosities are derived from the calculation of transverse-current autocorrelation functions (TCAF) and from the Stokes–Einstein relation where the CO<sub>2</sub> hydrodynamic radius is identified with its rms radius (SE-RMS). Reprinted (Adapted or Reprinted in part) with permission from ref 7. Copyright 2014 American Chemical Society.

of accurate CO<sub>2</sub> diffusion coefficients because water self-diffusion is already overestimated by 8% in pure SPC/E water<sup>11,26</sup> and the addition of EtOH in the mixture might yield an additional overestimation of CO<sub>2</sub> diffusion coefficients, as illustrated in Figure 2 when the EPM2 model is used and supported by Figure 3 where the properties of mixtures containing SPC/E water molecules differ from their OPC or TIP4P/2005 counterparts. It is worth noting that the small influence of the CO<sub>2</sub> model on our results may come from the low concentration of carbon dioxide in the carbonated hydroalcoholic solutions considered here that respect the typical proportions of champagnes. The same conclusion should therefore hold true for all of the sparkling wines.

**2.3. CO<sub>2</sub> Diffusion in Brut-Labeled Champagnes.** Due to their low concentration in sugars (<12 g/L), brut-labeled champagne wines can be considered as carbonated hydroalcoholic solutions in first approximation as confirmed by recent <sup>13</sup>C NMR measurements.<sup>7</sup> CO<sub>2</sub> diffusion coefficients, viscosities, and densities extracted from TIP4P/2005 and OPC simulations are compared with experimental data obtained for carbonated hydroalcoholic and brut-labeled champagne samples in Figure 6. The dynamic viscosity of a mixture is experimentally determined by multiplying its kinematic viscosity by its liquid density. From the theoretical point of view, viscosity can be obtained by computing the transverse-current autocorrelation functions (TCAF) but a simpler approach consists in deducing its value from the Stokes–Einstein formula provided that the diffusion coefficient and hydrodynamic radius of one species of the mixture are known. The agreement with experiments is excellent at all temperatures when the Stokes–Einstein relation is used, TIP4P/2005 calculations only underestimating the experimental viscosity at 277 K by  $0.36 \times 10^{-3}$  Pa·s. This confirms the practical interest of the Stokes–Einstein relation to evaluate viscosities provided that accurate diffusion coefficients are available. On the contrary, viscosities evaluated from TCAF

underestimate systematically experimental values obtained for carbonated hydroalcoholic solutions by 10–20% when water molecules are described by the TIP4P/2005 and OPC models. However, these viscosities have the proper order of magnitude and would yield very similar corrections to CO<sub>2</sub> diffusion coefficients as those predicted by viscosities estimated from the Stokes–Einstein relation (see the Supporting Information). Incidentally, theoretical CO<sub>2</sub> diffusion coefficients are in good agreement with experimental diffusion coefficients obtained in brut-labeled champagnes, as expected due to the closeness between the experimental curves specific to carbonated hydroalcoholic solutions and brut-labeled champagnes, and correcting these diffusion coefficients to take into account their dependence on the system size slightly degrades the agreement with experiments but the results remain within the uncertainties of the original MD calculations. Finally, we must recognize that OPC and TIP4P/2005 water models do not nicely describe all of the properties of carbonated hydroalcoholic mixtures representative of brut-labeled champagnes. For instance, the density is underestimated by the two models, although the experimental trend is maintained as the temperature increases; the best agreement with experimental densities is obtained for TIP4P/2005.

### 3. CONCLUSIONS

The ability of a water model to properly reproduce water properties on a wide range of thermodynamic conditions is not necessarily representative of its ability to describe the properties of a multicomponent mixture, even if this mixture is mainly composed of water. As an example, the ancient TIP3P model<sup>27</sup> is known to predict more accurate hydration free energies of small neutral organic molecules than TIP5P or TIP4P-Ew.<sup>28,29</sup> In the present study, the efficiency of six water models and three carbon dioxide models liable to be good candidates for

describing CO<sub>2</sub> diffusion in carbonated hydroalcoholic solutions is investigated. Although CO<sub>2</sub> models were found to have little effect on results, the choice of the water model is of paramount importance to reproduce experimental data extracted from <sup>13</sup>C NMR measurements. The OPC and TIP4P/2005 models were found to yield the more accurate CO<sub>2</sub> diffusion coefficients at all temperatures relevant for applications on champagne wines, while the TIP5P results were less reliable. This conclusion is not altered by correcting diffusion coefficients for system-size effects even if the agreement with the experiments is slightly degraded. Mixtures built from OPC and TIP4P/2005 water molecules were found to exhibit the same number of H bonds, low enthalpy, and high water tetrahedrality, which should account for the small diffusivity of CO<sub>2</sub> compared with mixtures built from other water models. Moreover, OPC and TIP4P/2005 have very similar values for their lower-order multipole moments, although TIP4P/2005 parameters were not specifically optimized to improve the accuracy of these quantities. For a deeper understanding of the reasons why OPC or TIP4P/2005 reproduce so nicely the experimental results compared with other models, like TIP5P or SPC/E, might require the calculation of CO<sub>2</sub> solvation energies or the critical analysis of other force field parameters for ethanol, a work that is beyond the scope of this study.

Liquid viscosities estimated from CO<sub>2</sub> diffusion coefficients and hydrodynamic radii by applying the Stokes–Einstein relation are in excellent agreement with experimental data obtained for carbonated hydroalcoholic mixtures. Since brut-labeled champagnes can be approximated as carbonated hydroalcoholic mixtures due to their low concentration in sugar, it is also reasonable to get a good agreement between our theoretical data on carbonated hydroalcoholic mixtures and the corresponding experimental data on brut-labeled champagnes, provided that water molecules are properly modeled. These results open new avenues in the sparkling alcoholic beverage industry where OPC and TIP4P/2005 could be used as reference water models to tackle problems such as the evaporation of aerosols on top of glasses in analogy with marine aerosols,<sup>30,31</sup> the CO<sub>2</sub> diffusion through the wall of cellulose fibers,<sup>32</sup> or the influence of ethanol and sugar concentrations on solvation and transport properties in the mixture. Besides these enological questions, hydroalcoholic mixtures are also common solvents in chemistry. Water/methanol mixtures are for instance typical solvents in electrospray ionization (ESI) experiments for applications in proteomics or genomics,<sup>33,34</sup> and MD simulations are sometimes employed to investigate the fragmentation process of multicharged hydroalcoholic droplets.<sup>35</sup> However, the water model most accurate to predict transport properties such as diffusion coefficients or viscosities is not necessarily the most suitable for modeling desolvation processes, although TIP4P/2005 was already proved useful to describe the ejection of proteins from charged droplets.<sup>36</sup> More work in this direction is needed, and wines or spirits are ideal prototype systems to perform both simulations and experiments on various thermodynamical conditions and ethanol concentrations with possible industrial collaborations.

## 4. METHODS

**4.1. Force Fields.** Six non-polarizable rigid water models are considered in our calculations: the 3-site SPC/E model,<sup>11</sup> the 4-site TIP4P-Ew,<sup>37</sup> TIP4P/2005,<sup>20</sup> and OPC<sup>21</sup> models, and the 5-site TIP5P<sup>12</sup> and TIP5P/2018<sup>38</sup> models. The TIP4P-Ew, TIP4P/2005, OPC, and TIP5P/2018 models were primarily

selected because of their satisfactory description of water self-diffusion at 298 K. These four models yield water self-diffusion coefficients that differ from the benchmark experimental values ( $D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{exp}1} = 2.23 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{exp}2} = 2.299 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )<sup>39,40</sup> by no more than 9%; the best agreements are obtained for OPC ( $D_{\text{H}_2\text{O}} = 2.30 \pm 0.02 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )<sup>21</sup> and TIP5P/2018 ( $D_{\text{H}_2\text{O}} = 2.34 \pm 0.02 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), two models whose parameters are converged using water diffusivity as a target property. Simulations with the SPC/E and TIP5P water models are only carried out for the sake of comparison with former theoretical studies.<sup>7,10,15</sup>

Three molecular models are considered to describe CO<sub>2</sub>: the EPM2 model adjusted to reproduce the liquid–vapor coexistence curve and critical properties of pure CO<sub>2</sub>,<sup>13</sup> the TraPPE force field<sup>24</sup> devised to describe binary and ternary mixtures involving CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and alkanes, and the more recent model introduced by Zhang and Duan<sup>25</sup> devised for possible use in conjunction with SPC/E water molecules to tackle industrial and geochemical problems where a proper description of CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O interactions is required. Parameters of the latter model hardly depart from those of the MSM model proposed by Murthy et al.,<sup>41,42</sup> and we have therefore called this model MSM-ZD in this paper.

EtOH is parameterized on the basis of the OPLSaa force field,<sup>19</sup> unlike former theoretical studies that employed the CHARMM27 force field.<sup>14</sup> This choice was motivated by the native parameterization of EtOH in OPLSaa.

**4.2. Molecular Dynamics Simulations.** MD simulations are performed with GROMACS open-source software (2018 versions)<sup>43–47</sup> in the NVT and NPT ensembles at five temperatures representative of champagne storage and tasting conditions, namely, temperatures between 277 and 293 K by steps of 4 K. Although brut-labeled champagnes are multi-component mixtures, they can be modeled in first approximation as carbonated hydroalcoholic solutions composed of  $4 \times 10^4$  water molecules, 1760 EtOH molecules, and 200 CO<sub>2</sub> molecules. Glycerol, lactic acid, tartaric acid, and sugars are the next most abundant molecules as evidenced by their typical concentrations reported in Table 1. Concentrations of small ions or macromolecules (e.g., proteins and amino acids) are too low to be included in a simulation box composed of  $4 \times 10^4$  water molecules or to have any influence on transport properties like CO<sub>2</sub> diffusion. Therefore, focusing on the three most abundant molecules in brut champagnes (i.e., water, EtOH, and CO<sub>2</sub>), a cubic box of a side length of  $\sim 11.1$  nm subject to periodic boundary conditions can be built. LJ and electrostatic interactions are truncated at 1.5 nm, and smooth particle-mesh Ewald (SPME) summation techniques are applied for long-range electrostatic interactions. LJ pair well depth and diameters between unlike atoms are inferred from geometric means, as advocated by the OPLSaa force field, and bonds are generally constrained.

A typical MD calculation is a three-step simulation composed of a 1 ns NVT equilibration run followed by a 19 ns NPT equilibration run at a pressure of 1 bar, and an additional 10 ns NPT production run at the same pressure. The temperature and pressure are maintained with a Nosé–Hoover thermostat (with a time constant of 0.5 ps) and a Parinello–Rahman barostat (with a time constant of 0.2 ps), respectively. Simulations in the isothermal–isobaric ensemble need the knowledge of the isothermal compressibility of the mixture as a function of temperature. Such data being unavailable in the literature, water

**Table 1. Typical Composition of Champagne Wines: Concentrations and Corresponding Numbers of Molecules in a Simulation Box Composed of  $4 \times 10^4$  Water Molecules**

| species                       | concentration              | number  |
|-------------------------------|----------------------------|---------|
| water                         | main species               | 40 000  |
| ethanol                       | ~12.5% vol/vol             | 1760    |
| carbon dioxide                | 10–12 g L <sup>-1</sup>    | 188–224 |
| glycerol                      | ~5 g L <sup>-1</sup>       | 45      |
| tartaric acid                 | 2.5–4 g L <sup>-1</sup>    | 14–22   |
| lactic acid                   | ~4 g L <sup>-1</sup>       | 37      |
| sugars                        | 0–50 g L <sup>-1</sup>     | 0–229   |
| VOCs <sup>a</sup>             | ~0.7 g L <sup>-1</sup>     | 1–4     |
| proteins                      | 5–10 mg L <sup>-1</sup>    | 0       |
| polysaccharides               | ~0.2 g L <sup>-1</sup>     | 0       |
| polyphenols                   | ~0.1 g L <sup>-1</sup>     | 0       |
| amino acids                   | 0.8–2 mg L <sup>-1</sup>   | 0       |
| lipids                        | ~10 mg L <sup>-1</sup>     | 0       |
| K <sup>+</sup>                | 0.2–0.45 g L <sup>-1</sup> | 4–9     |
| Ca <sup>2+</sup>              | 60–120 mg L <sup>-1</sup>  | 1–2     |
| Mg <sup>2+</sup>              | 50–90 mg L <sup>-1</sup>   | 1–3     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | ~0.2 g L <sup>-1</sup>     | 2       |
| Cl <sup>-</sup>               | ~10 mg L <sup>-1</sup>     | 0       |

<sup>a</sup>Volatile organic compounds. Reproduced from ref 1 with permission from the Royal Society of Chemistry.

isothermal compressibilities derived from density analysis achieved by Vadamuthu et al.<sup>48,49</sup> were used instead. Atomic positions and velocities are stored every picosecond during the production run, trajectories are visualized with VMD software (version 1.9.3),<sup>50</sup> and high-quality pictures of molecular systems are generated with Protein Imager.<sup>51</sup> Temperatures, pressures, densities, and diffusion coefficients are averaged over the whole production run. Restricting to the first 100 ps of the production run the averages on the number of hydrogen bonds ( $\geq 7 \times 10^4$  by snapshot) and water TOPs ( $4 \times 10^4$  by snapshot) was found sufficient to reach convergence.

**4.3. Transport Properties in Carbonated Hydroalcoholic Solutions.** Although the determination of accurate diffusion coefficients in multicomponent liquids like champagnes might require the implementation of sophisticated methods,<sup>52</sup> the properties of these beverages (i.e., isotropy and homogeneity, no chemical reaction on the simulation timescale, and high abundance of water in the mixture) make the use of an effective formula similar to Fick's law for binary liquids possible.<sup>10,53</sup> In particular, the probability density of diffusing CO<sub>2</sub> molecules is Gaussian and their diffusion coefficient can be derived from the linear fitting of their mean-squared displacement (MSD) in a three-dimensional space since  $MSD(t) = 6Dt$  at long times. This approach is mathematically identical to integrating the velocity autocorrelation function (VACF) of the diffusing molecules,<sup>54</sup> a method often referred to as the Green-Kubo formula for diffusion. However, the value of CO<sub>2</sub> diffusion coefficients is known to depend on the system size when

periodic boundary conditions (PBC) are applied. Yeh and Hummer<sup>55</sup> proposed the following correction to self-diffusion coefficients to compensate for this shortcoming of PBC

$$D_0 = D_{\text{PBC}} + \frac{\xi k_B T}{6\pi\eta L} \quad (1)$$

where  $D_0$  is the corrected self-diffusion coefficient,  $D_{\text{PBC}}$  is the original self-diffusion coefficient extracted from MD simulations,  $T$  is the temperature,  $\eta$  is the shear viscosity of the solvent,  $L$  is the length of the cubic cell, and  $\xi$  is a constant equal to 2.837297. The shear viscosity can be evaluated by calculating the transverse-current autocorrelation functions (TCAF) of the liquid and subsequently fitting the wavenumber-dependent viscosities  $\eta(k)$  to the function  $\eta(k) = \eta(0) + ak^2$  where  $\eta(0)$ , TCAF viscosity plotted in Figure 6, and  $a$  are real fitting parameters.<sup>56</sup> An alternate way to estimate the viscosity consists in applying the Stokes–Einstein formula that relates the dynamic viscosity of a liquid to the diffusion coefficient and hydrodynamic radius of a solvated species. In this work, the CO<sub>2</sub> hydrodynamic radius is identified with the rms distance of CO<sub>2</sub> atoms to their molecular center of mass (another definition based on the CO<sub>2</sub> radius of gyration is provided in the Supporting Information). For whatever method considered to compute viscosity, CO<sub>2</sub> diffusion coefficients only increase from  $0.02 \times 10^{-9}$  to  $0.04 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> when the corrections for system-size dependence of eq 1 are applied to calculations with the recommended water models, namely, OPC and TIP4P/2005. Although the inclusion of such small corrections would not alter any conclusion of the present paper, we included them in the final comparison with experimental data for the sake of completeness (see Figure 6). We have also checked that dividing the number of molecules by 4 in the simulation box and averaging diffusion coefficients over four trajectories do not drastically alter our results.

**4.4. Water Properties.** The relevance of water models to describe carbonated hydroalcoholic solutions is discussed in terms of the number of H bonds, tetrahedral order parameters (TOPs), and multipole moments. A H bond is assumed to occur when the O<sub>d</sub>–O<sub>a</sub> distance between the donor and acceptor oxygens remains below 0.35 nm and the H–O<sub>d</sub>–O<sub>a</sub> angle does not exceed 35°, as advocated by Chandler.<sup>57</sup> TOPs are evaluated by dividing them into an angular component  $S_\theta$  and a radial component  $S_\rho$ ,<sup>22</sup> both components reaching zero for the perfect tetrahedral geometry. Other definitions exist that impose tetrahedrality for a value of 1<sup>58</sup> but this does not alter the interpretation of the results. Lower-order multipole moments (dipoles, quadrupoles, and octopoles) are derived from their general Cartesian expressions<sup>59</sup> by borrowing the notations proposed by Izadi et al. to build the OPC water model.<sup>21</sup> An rms error  $\Delta_{\text{OPC}}^i$ , where  $i$  refers to a water model, is introduced to evaluate the deviation between multipole moments corresponding to model  $i$  and those obtained with the OPC model

$$\Delta_{\text{OPC}}^i = \sqrt{\frac{1}{5} \left[ \left( \frac{\mu_z^i}{\mu_{\text{OPC}}^z} - 1 \right)^2 + \left( \frac{Q_0^i}{Q_0^{\text{OPC}}} - 1 \right)^2 + \left( \frac{Q_T^i}{Q_T^{\text{OPC}}} - 1 \right)^2 + \left( \frac{\Omega_0^i}{\Omega_0^{\text{OPC}}} - 1 \right)^2 + \left( \frac{\Omega_T^i}{\Omega_T^{\text{OPC}}} - 1 \right)^2 \right]} \quad (2)$$

where  $\mu_z$  is the dipole,  $Q_0$  and  $Q_T$  are two quadrupole components, and  $\Omega_0$  and  $\Omega_T$  are two octopole components. If

octopoles are not included in eq 2, the factor 1/5 is to be replaced by 1/3.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

## ■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.0c06275>.

Average temperature, pressure, and density corresponding to Figures 2 and 5 (Tables S1 and S2) and CO<sub>2</sub> diffusion coefficients averaged over four trajectories containing 10<sup>4</sup> water molecules as a function of temperature (Figure S1); calculation of water isothermal compressibilities (parameters of the method in Table S3 and results in Table S4); demonstration of water multipole moments expressions in Cartesian coordinates (conventions in Figure S2 and multipole moments in Figure S3); definition of TOPs (distributions of  $S_z$  and  $S_x$  at five temperatures in Figure S4); details on viscosity, hydrodynamic radii, and corrected diffusion coefficients (viscosities derived from the radius of gyration in Figure S5, theoretical viscosities in Table S5, and corrected CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in Table S6); and ethanol and water diffusion coefficients as a function of temperature (Figure S6) (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

## Corresponding Author

David A. Bonhommeau – GSMA UMR 7331, Université de Reims Champagne-Ardenne, CNRS, 51097 Reims, France; [orcid.org/0000-0002-9419-4808](https://orcid.org/0000-0002-9419-4808); Phone: +033 (0)326 913333; Email: [david.bonhommeau@univ-reims.fr](mailto:david.bonhommeau@univ-reims.fr); Fax: +033 (0)326 913147.

## Authors

Mohamed Ahmed Khairah – GSMA UMR 7331, Université de Reims Champagne-Ardenne, CNRS, 51097 Reims, France  
Gérard Liger-Belair – GSMA UMR 7331, Université de Reims Champagne-Ardenne, CNRS, 51097 Reims, France;  
[orcid.org/0000-0002-4474-7283](https://orcid.org/0000-0002-4474-7283)

Complete contact information is available at:  
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.0c06275>

## Author Contributions

D.A.B. and G.L.-B. conceived research. M.A.K. performed molecular dynamics simulations. D.A.B. and M.A.K. analyzed data. D.A.B. wrote the paper with inputs from all coauthors. All coauthors have read and agreed to the published version of the manuscript.

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The CINES National Supercomputer Center (Project A0070710987) and the Regional Computer Center of Champagne-Ardenne (ROMEO) are warmly acknowledged for providing the authors with computer resources and technical support. M.A.K. is grateful to the “Grand Reims” and to the region Champagne-Ardenne for the allowance of his Ph.D. grant.

## ■ REFERENCES

- (1) Liger-Belair, G.; Polidori, G.; Jeandet, P. Recent Advances in the Science of Champagne Bubbles. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2490–2511.
- (2) Liger-Belair, G.; Vignes-Adler, M.; Voisin, C.; Robillard, B.; Jeandet, P. Kinetics of Gas Discharging in a Glass of Champagne: The Role of Nucleation Sites. *Langmuir* **2002**, *18*, 1294–1301.
- (3) Liger-Belair, G.; Marchal, R.; Robillard, B.; Dambrouck, T.; Maujean, A.; Vignes-Adler, M.; Jeandet, P. On the Velocity of Expanding Spherical Gas Bubbles Rising in Line in Supersaturated Hydroalcoholic Solutions: Application to Bubble Trains in Carbonated Beverages. *Langmuir* **2000**, *16*, 1889–1895.
- (4) Liger-Belair, G.; Jeandet, P. More on the Surface State of Expanding Champagne Bubbles Rising at Intermediate Reynolds and High Peclet Numbers. *Langmuir* **2003**, *19*, 801–808.
- (5) Liger-Belair, G.; Prost, E.; Parmentier, M.; Jeandet, P.; Nuzillard, J.-M. Diffusion Coefficient of CO<sub>2</sub> Molecules as Determined by <sup>13</sup>C NMR in Various Carbonated Beverages. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 7560–7563.
- (6) Autret, G.; Liger-Belair, G.; Nuzillard, J.-M.; Parmentier, M.; de Montreynaud, A. D.; Jeandet, P.; Doan, B.-T.; Beloeil, J.-C. Use of Magnetic Resonance Spectroscopy for the Investigation of the CO<sub>2</sub> Dissolved in Champagne and Sparkling Wines: a Nondestructive and Unintrusive Method. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *535*, 73–78.
- (7) Bonhommeau, D. A.; Perret, A.; Nuzillard, J.-M.; Cilindre, C.; Cours, T.; Alijah, A.; Liger-Belair, G. Unveiling the Interplay Between Diffusing CO<sub>2</sub> and Ethanol Molecules in Champagne Wines by Classical Molecular Dynamics and <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 4232–4237.
- (8) Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288–292.
- (9) Liger-Belair, G. The Physics Behind the Fizz in Champagne and Sparkling Wines. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2012**, *201*, 1–88.
- (10) Perret, A.; Bonhommeau, D. A.; Liger-Belair, G.; Cours, T.; Alijah, A. CO<sub>2</sub> Diffusion in Champagne Wines: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 1839–1847.
- (11) Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. The Missing Term in Effective Pair Potentials. *J. Phys. Chem. A* **1987**, *91*, 6269–6271.
- (12) Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8910–8922.
- (13) Harris, J. G.; Yung, K. H. Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model. *J. Phys. Chem. A* **1995**, *99*, 12021–12024.
- (14) Bjelkmar, P.; Larsson, P.; Cuendet, M. A.; Hess, B.; Lindahl, E. Implementation of the CHARMM Force Field in GROMACS: Analysis of Protein Stability Effects from Correction Maps, Virtual Interaction Sites, and Water Models. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 459–466.
- (15) Lv, J.; Ren, K.; Chen, Y. CO<sub>2</sub> Diffusion in Various Carbonated Beverages: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 1655–1661.
- (16) In Het Panhuis, M.; Patterson, C. H.; Lynden-Bell, R. M. A Molecular Dynamics Study of Carbon Dioxide in Water: Diffusion, Structure and Thermodynamics. *Mol. Phys.* **1998**, *94*, 963–972.
- (17) Zeebe, R. E. On the Molecular Diffusion Coefficients of Dissolved CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>−</sup>, and CO<sub>3</sub><sup>2−</sup> and their Dependence on Isotopic Mass. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*, 2483–2498.
- (18) Garcia-Ratés, M.; de Hemptinne, J.-C.; Avalos, J. B.; Nieto-Draghi, C. Molecular Modeling of Diffusion Coefficient and Ionic Conductivity of CO<sub>2</sub> in Aqueous Ionic Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2787–2800.
- (19) Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225–11236.
- (20) Abascal, J. L. F.; Vega, C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, No. 234505.
- (21) Izadi, S.; Anandakrishnan, R.; Onufriev, A. V. Building Water Models: A Different Approach. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3863–3871.



- (22) Chau, P.-L.; Hardwick, A. J. A new order parameter for tetrahedral configurations. *Mol. Phys.* **1998**, *93*, 511–518.
- (23) Rick, S. W. A reoptimization of the five-site water potential (TIP5P) for use with Ewald sums. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6085–6093.
- (24) Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen. *AIChE J.* **2001**, *47*, 1676–1682.
- (25) Zhang, Z.; Duan, Z. An optimized molecular potential for carbon dioxide. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, No. 214507.
- (26) Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. Diffusion Constant of the TIPSP Model of Liquid Water. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 363–366.
- (27) Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 926–935.
- (28) Mobley, D. L.; Bayly, C. I.; Cooper, M. D.; Shirts, M. R.; Dill, K. A. Small Molecule Hydration Free Energies in Explicit Solvent: An Extensive Test of Fixed-Charge Atomistic Simulations. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 350–358.
- (29) Mobley, D. L.; Bayly, C. I.; Cooper, M. D.; Shirts, M. R.; Dill, K. A. Correction to Small Molecule Hydration Free Energies in Explicit Solvent: An Extensive Test of Fixed-Charge Atomistic Simulations. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1347.
- (30) Ghabache, E.; Liger-Belair, G.; Antkowiak, A.; Séon, T. Evaporation of droplets in a Champagne wine aerosol. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, No. 25148.
- (31) Séon, T.; Liger-Belair, G. Effervescence in Champagne and sparkling wines: From bubble bursting to droplet evaporation. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2017**, *226*, 117–156.
- (32) Liger-Belair, G.; Topgaard, D.; Voisin, C.; Jeandet, P. Is the Wall of a Cellulose Fiber Saturated with Liquid Whether or Not Permeable with CO<sub>2</sub> Dissolved Molecules? Application to Bubble Nucleation in Champagne Wines. *Langmuir* **2004**, *20*, 4132–4138.
- (33) Fenn, J. B. Electrospray Wings for Molecular Elephants (Nobel Lecture). *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3871–3894.
- (34) Benesch, J. L. P.; Ruotolo, B. T.; Simmons, D. A.; Robinson, C. V. Protein Complexes in the Gas Phase: Technology for Structural Genomics and Proteomics. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3544–3567.
- (35) Ahadi, E.; Konermann, L. Ejection of Solvated Ions from Electrosprayed Methanol/Water Nanodroplets Studied by Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9354–9363.
- (36) McAllister, R. G.; Metwally, H.; Sun, Y.; Konermann, L. Release of Native-like Gaseous Proteins from Electrospray Droplets via the Charged Residue Mechanism: Insights from Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12667–12676.
- (37) Horn, H. W.; Swope, W. C.; Pitera, J. W.; Madura, J. D.; Dick, T. J.; Hura, G. L.; Head-Gordon, T. Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9665–9678.
- (38) Khalak, Y.; Baumeier, B.; Karttunen, M. Improved general-purpose five-point model for water: TIP5P/2018. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, No. 224507.
- (39) Gillen, K. T.; Douglass, D. C.; Hoch, M. J. R. Self-Diffusion in Liquid Water to -31°C. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 5117–5119.
- (40) Mills, R. Self-Diffusion in Normal and Heavy Water in the Range 1–45°C. *J. Phys. Chem. A* **1973**, *77*, 685–688.
- (41) Murthy, C. S.; Singer, K.; McDonald, I. R. Interaction site models for carbon dioxide. *Mol. Phys.* **1981**, *44*, 135–143.
- (42) Murthy, C. S.; O'Shea, S. F.; Donald, I. R. M. Electrostatic interactions in molecular crystals - Lattice dynamics of solid nitrogen and carbon dioxide. *Mol. Phys.* **1983**, *50*, 531–541.
- (43) Berendsen, H.; van der Spoel, D.; van Drunen, R. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comput. Phys. Commun.* **1995**, *91*, 43–56.
- (44) Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 435–447.
- (45) Pronk, S.; Páll, S.; Schulz, R.; Larsson, P.; Bjelkmar, P.; Apostolov, R.; Shirts, M. R.; Smith, J. C.; Kasson, P. M.; van der Spoel, D.; Hess, B.; Lindahl, E. GROMACS 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit. *Bioinformatics* **2013**, *29*, 845–854.
- (46) Abraham, M. J.; Murtolad, T.; Schulz, R.; Páll, S.; Smith, J. C.; Hess, B.; Lindahl, E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX* **2015**, *1–2*, 19–25.
- (47) Páll, S.; Abraham, M. J.; Kutzner, C.; Hess, B.; Lindahl, E. In *Tackling Exascale Software Challenges in Molecular Dynamics Simulations with GROMACS*; Markidis, S.; Markidis, S.; Laure, E., Eds.; Springer: Cham, 2015; pp 3–27.
- (48) Vedamuthu, M.; Singh, S.; Robinson, G. W. Properties of Liquid Water: Origin of the Density Anomalies. *J. Phys. Chem. A* **1994**, *98*, 2222–2230.
- (49) Vedamuthu, M.; Singh, S.; Robinson, G. W. Properties of Liquid Water. 4. The Isothermal Compressibility Minimum near 50°C. *J. Phys. Chem. A* **1995**, *99*, 9263–9267.
- (50) Humphrey, W.; et al. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- (51) Tomasello, G.; Armenia, I.; Molla, G. The Protein Imager: a full-featured online molecular viewer interface with server-side HQ-rendering capabilities. *Bioinformatics* **2020**, *36*, 2909–2911.
- (52) Taylor, R. *Multicomponent Mass Transfer*; Wiley Series in Chemical Engineering; Wiley: New York, 1993.
- (53) Fick, A. On Liquid Diffusion. *London, Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1855**, *10*, 30–39.
- (54) Hansen, J.-P. *Theory of Simple Liquids*, 3rd ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007.
- (55) Yeh, I.-C.; Hummer, G. System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15873–15879.
- (56) Palmer, B. J. Transverse-current autocorrelation-function calculations of the shear viscosity for molecular liquids. *Phys. Rev. E* **1994**, *49*, No. 359.
- (57) Chandler, D. Interfaces and the Driving Force of Hydrophobic Assembly. *Nature* **2005**, *437*, 640–647.
- (58) Errington, J. R.; Debenedetti, P. G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature* **2001**, *409*, 318–321.
- (59) Stone, A. J. *The Theory of Intermolecular Forces*; International Series of Monographs on Chemistry; Oxford University Press: Oxford, UK, 2002.

#### 4.2.1 Informations complémentaires de l'article 1

### **Toward in Silico Prediction of CO<sub>2</sub> Diffusion in Champagne Wines (Supporting Information)**

Mohamed Ahmed Khairreh, Gérard Liger-Belair, and David A. Bonhommeau\*

*Université de Reims Champagne Ardenne, CNRS, GSMA UMR 7331, 51097 Reims,  
France.*

E-mail: david.bonhommeau@univ-reims.fr

Phone: +033 (0)326 913333. Fax: +033 (0)326 913147

---

\*To whom correspondence should be addressed

**Table S1:** Average temperature  $\langle T \rangle$ , pressure  $\langle P \rangle$ , density  $\langle \rho \rangle$ , and CO<sub>2</sub> diffusion coefficient  $D$  (deduced from the calculation of CO<sub>2</sub> MSDs and VACFs) for the simulations performed by constraining bonds and including 200 CO<sub>2</sub> molecules in the simulation box (data illustrated in Figures 2 and 5 of the paper).

| H <sub>2</sub> O model | CO <sub>2</sub> model | $\langle T \rangle$ (K) | $\langle P \rangle$ (bar) | $\langle \rho \rangle$ (kg m <sup>-3</sup> ) | $D_{\text{MSD}}$ ( $\times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | $D_{\text{VACF}}$ ( $\times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| SPC/E                  | EPM2                  | 277.00 $\pm$ 0.01       | 1.01 $\pm$ 0.08           | 999.39 $\pm$ 0.02                            | 1.26 $\pm$ 0.03                                                      | 1.37                                                                  |
|                        |                       | 281.00 $\pm$ 0.01       | 1.07 $\pm$ 0.06           | 997.32 $\pm$ 0.02                            | 1.43 $\pm$ 0.10                                                      | 1.67                                                                  |
|                        |                       | 285.00 $\pm$ 0.01       | 1.08 $\pm$ 0.06           | 995.02 $\pm$ 0.02                            | 1.48 $\pm$ 0.24                                                      | 1.61                                                                  |
|                        |                       | 289.00 $\pm$ 0.01       | 0.97 $\pm$ 0.06           | 992.70 $\pm$ 0.02                            | 1.77 $\pm$ 0.05                                                      | 1.85                                                                  |
|                        |                       | 293.00 $\pm$ 0.01       | 1.08 $\pm$ 0.06           | 990.26 $\pm$ 0.02                            | 2.04 $\pm$ 0.03                                                      | 1.88                                                                  |
| TIP4P-Ew               | EPM2                  | 277.00 $\pm$ 0.01       | 1.00 $\pm$ 0.07           | 991.77 $\pm$ 0.02                            | 1.07 $\pm$ 0.02                                                      | 1.16                                                                  |
|                        |                       | 281.00 $\pm$ 0.01       | 1.07 $\pm$ 0.06           | 990.46 $\pm$ 0.02                            | 1.29 $\pm$ 0.14                                                      | 1.26                                                                  |
|                        |                       | 285.00 $\pm$ 0.01       | 1.10 $\pm$ 0.09           | 988.95 $\pm$ 0.03                            | 1.62 $\pm$ 0.11                                                      | 1.22                                                                  |
|                        |                       | 289.00 $\pm$ 0.01       | 1.09 $\pm$ 0.10           | 987.32 $\pm$ 0.02                            | 1.53 $\pm$ 0.17                                                      | 1.58                                                                  |
|                        |                       | 293.00 $\pm$ 0.01       | 1.00 $\pm$ 0.05           | 985.52 $\pm$ 0.03                            | 1.70 $\pm$ 0.18                                                      | 1.81                                                                  |
| TIP4P/2005             | EPM2                  | 277.00 $\pm$ 0.01       | 1.15 $\pm$ 0.06           | 990.95 $\pm$ 0.02                            | 0.97 $\pm$ 0.06                                                      | 1.04                                                                  |
|                        |                       | 281.00 $\pm$ 0.01       | 1.15 $\pm$ 0.09           | 989.96 $\pm$ 0.02                            | 0.90 $\pm$ 0.07                                                      | 1.01                                                                  |
|                        |                       | 285.00 $\pm$ 0.01       | 1.00 $\pm$ 0.09           | 988.84 $\pm$ 0.03                            | 1.14 $\pm$ 0.06                                                      | 1.17                                                                  |
|                        |                       | 289.00 $\pm$ 0.01       | 1.11 $\pm$ 0.05           | 987.56 $\pm$ 0.03                            | 1.34 $\pm$ 0.01                                                      | 1.44                                                                  |
|                        |                       | 293.00 $\pm$ 0.01       | 1.08 $\pm$ 0.08           | 986.11 $\pm$ 0.03                            | 1.37 $\pm$ 0.25                                                      | 1.48                                                                  |
| OPC                    | EPM2                  | 277.00 $\pm$ 0.01       | 1.11 $\pm$ 0.07           | 987.08 $\pm$ 0.03                            | 0.85 $\pm$ 0.02                                                      | 0.92                                                                  |
|                        |                       | 281.00 $\pm$ 0.01       | 1.20 $\pm$ 0.06           | 986.29 $\pm$ 0.03                            | 0.99 $\pm$ 0.05                                                      | 1.00                                                                  |
|                        |                       | 285.00 $\pm$ 0.01       | 1.23 $\pm$ 0.07           | 985.38 $\pm$ 0.02                            | 1.05 $\pm$ 0.08                                                      | 1.09                                                                  |
|                        |                       | 289.00 $\pm$ 0.01       | 1.22 $\pm$ 0.03           | 984.28 $\pm$ 0.03                            | 1.35 $\pm$ 0.16                                                      | 1.39                                                                  |
|                        |                       | 293.00 $\pm$ 0.01       | 1.11 $\pm$ 0.08           | 983.09 $\pm$ 0.01                            | 1.37 $\pm$ 0.19                                                      | 1.61                                                                  |
| OPC                    | TraPPE                | 277.00 $\pm$ 0.01       | 1.24 $\pm$ 0.05           | 986.99 $\pm$ 0.03                            | 0.96 $\pm$ 0.07                                                      | n.a.                                                                  |
|                        |                       | 281.00 $\pm$ 0.01       | 1.07 $\pm$ 0.06           | 986.24 $\pm$ 0.03                            | 0.99 $\pm$ 0.04                                                      | n.a.                                                                  |
|                        |                       | 285.00 $\pm$ 0.01       | 1.20 $\pm$ 0.04           | 985.33 $\pm$ 0.03                            | 1.04 $\pm$ 0.04                                                      | n.a.                                                                  |
|                        |                       | 289.00 $\pm$ 0.01       | 1.10 $\pm$ 0.05           | 984.23 $\pm$ 0.03                            | 1.28 $\pm$ 0.09                                                      | n.a.                                                                  |
|                        |                       | 293.00 $\pm$ 0.01       | 1.26 $\pm$ 0.08           | 983.02 $\pm$ 0.02                            | 1.46 $\pm$ 0.04                                                      | n.a.                                                                  |
| OPC                    | MSM-ZD                | 277.00 $\pm$ 0.01       | 1.10 $\pm$ 0.10           | 987.11 $\pm$ 0.03                            | 0.85 $\pm$ 0.11                                                      | n.a.                                                                  |
|                        |                       | 281.00 $\pm$ 0.01       | 1.33 $\pm$ 0.04           | 986.32 $\pm$ 0.02                            | 1.02 $\pm$ 0.02                                                      | n.a.                                                                  |
|                        |                       | 285.00 $\pm$ 0.01       | 1.25 $\pm$ 0.06           | 985.38 $\pm$ 0.02                            | 1.22 $\pm$ 0.11                                                      | n.a.                                                                  |
|                        |                       | 289.00 $\pm$ 0.01       | 1.08 $\pm$ 0.06           | 984.33 $\pm$ 0.01                            | 1.32 $\pm$ 0.06                                                      | n.a.                                                                  |
|                        |                       | 293.00 $\pm$ 0.01       | 1.32 $\pm$ 0.07           | 983.12 $\pm$ 0.02                            | 1.49 $\pm$ 0.19                                                      | n.a.                                                                  |
| TIP5P                  | EPM2                  | 277.00 $\pm$ 0.01       | 0.93 $\pm$ 0.06           | 986.87 $\pm$ 0.04                            | 1.16 $\pm$ 0.01                                                      | 1.18                                                                  |
|                        |                       | 281.00 $\pm$ 0.01       | 0.99 $\pm$ 0.04           | 985.10 $\pm$ 0.03                            | 1.39 $\pm$ 0.03                                                      | 1.70                                                                  |
|                        |                       | 285.00 $\pm$ 0.01       | 0.98 $\pm$ 0.08           | 982.99 $\pm$ 0.02                            | 1.58 $\pm$ 0.18                                                      | 1.87                                                                  |
|                        |                       | 289.00 $\pm$ 0.01       | 0.86 $\pm$ 0.05           | 980.58 $\pm$ 0.03                            | 2.04 $\pm$ 0.17                                                      | 1.79                                                                  |
|                        |                       | 293.00 $\pm$ 0.01       | 0.97 $\pm$ 0.09           | 977.82 $\pm$ 0.02                            | 2.00 $\pm$ 0.02                                                      | 2.32                                                                  |
| TIP5P/2018             | EPM2                  | 277.00 $\pm$ 0.01       | 1.07 $\pm$ 0.10           | 992.69 $\pm$ 0.03                            | 0.94 $\pm$ 0.02                                                      | 1.15                                                                  |
|                        |                       | 281.00 $\pm$ 0.01       | 1.04 $\pm$ 0.05           | 991.44 $\pm$ 0.01                            | 1.22 $\pm$ 0.07                                                      | 1.02                                                                  |
|                        |                       | 285.00 $\pm$ 0.01       | 1.09 $\pm$ 0.08           | 990.03 $\pm$ 0.02                            | 1.41 $\pm$ 0.11                                                      | 1.20                                                                  |
|                        |                       | 289.00 $\pm$ 0.01       | 1.02 $\pm$ 0.07           | 988.38 $\pm$ 0.03                            | 1.47 $\pm$ 0.03                                                      | 1.47                                                                  |
|                        |                       | 293.00 $\pm$ 0.01       | 0.99 $\pm$ 0.08           | 986.63 $\pm$ 0.02                            | 1.83 $\pm$ 0.06                                                      | 1.88                                                                  |

**Table S2:** Average temperature  $\langle T \rangle$ , pressure  $\langle P \rangle$ , density  $\langle \rho \rangle$ , and CO<sub>2</sub> diffusion coefficient  $D_{\text{MSD}}$  for the simulations performed without constraining bonds, by using the OPC water model and including 200 CO<sub>2</sub> molecules in the simulation box (data illustrated in Figure 5 of the paper).

| CO <sub>2</sub> model | $\langle T \rangle$ (K) | $\langle P \rangle$ (bar) | $\langle \rho \rangle$ (kg m <sup>-3</sup> ) | $D_{\text{MSD}}$ ( $\times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| EPM2                  | 277.00 $\pm$ 0.01       | 1.12 $\pm$ 0.08           | 986.91 $\pm$ 0.02                            | 0.84 $\pm$ 0.14                                                      |
|                       | 281.00 $\pm$ 0.01       | 1.10 $\pm$ 0.06           | 986.10 $\pm$ 0.02                            | 1.04 $\pm$ 0.02                                                      |
|                       | 285.00 $\pm$ 0.01       | 1.11 $\pm$ 0.08           | 985.19 $\pm$ 0.03                            | 1.03 $\pm$ 0.09                                                      |
|                       | 289.00 $\pm$ 0.01       | 1.12 $\pm$ 0.10           | 984.17 $\pm$ 0.02                            | 1.15 $\pm$ 0.21                                                      |
|                       | 293.00 $\pm$ 0.01       | 1.09 $\pm$ 0.07           | 982.95 $\pm$ 0.01                            | 1.48 $\pm$ 0.08                                                      |
| TraPPE                | 277.00 $\pm$ 0.01       | 1.08 $\pm$ 0.08           | 986.84 $\pm$ 0.03                            | 0.87 $\pm$ 0.10                                                      |
|                       | 281.00 $\pm$ 0.01       | 1.07 $\pm$ 0.09           | 986.11 $\pm$ 0.02                            | 0.94 $\pm$ 0.09                                                      |
|                       | 285.00 $\pm$ 0.01       | 1.17 $\pm$ 0.05           | 985.17 $\pm$ 0.03                            | 1.04 $\pm$ 0.01                                                      |
|                       | 289.00 $\pm$ 0.01       | 1.18 $\pm$ 0.11           | 984.13 $\pm$ 0.02                            | 1.31 $\pm$ 0.16                                                      |
|                       | 293.00 $\pm$ 0.01       | 0.98 $\pm$ 0.08           | 982.94 $\pm$ 0.01                            | 1.49 $\pm$ 0.07                                                      |
| MSM-ZD                | 277.00 $\pm$ 0.01       | 1.12 $\pm$ 0.09           | 986.92 $\pm$ 0.03                            | 0.81 $\pm$ 0.04                                                      |
|                       | 281.00 $\pm$ 0.01       | 1.10 $\pm$ 0.06           | 986.18 $\pm$ 0.01                            | 1.04 $\pm$ 0.01                                                      |
|                       | 285.00 $\pm$ 0.01       | 1.19 $\pm$ 0.06           | 985.27 $\pm$ 0.03                            | 1.09 $\pm$ 0.16                                                      |
|                       | 289.00 $\pm$ 0.01       | 1.16 $\pm$ 0.08           | 984.19 $\pm$ 0.02                            | 1.12 $\pm$ 0.20                                                      |
|                       | 293.00 $\pm$ 0.01       | 1.20 $\pm$ 0.03           | 983.02 $\pm$ 0.01                            | 1.50 $\pm$ 0.07                                                      |

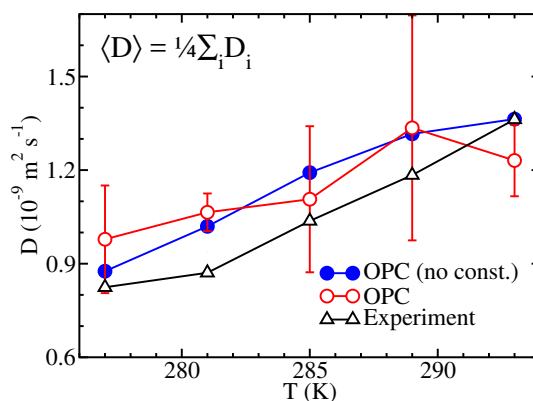


Figure S1: CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in a carbonated hydroalcoholic solution averaged over 4 trajectories (50 CO<sub>2</sub> each) as a function of temperature. Water molecules are modeled with the OPC model and CO<sub>2</sub> molecules with the EPM2 model. Bonds are constrained (red open circles) or not constrained (blue filled circles). Error bars of calculations without any constraint are blue-shaded. These results are compared with experimental data (black upward triangles). Reprinted (Adapted or Reprinted in part) with permission from D. A. Bonhommeau, A. Perret, J.-M. Nuzillard, C. Cilindre, T. Cours, A. Alijah, G. Liger-Belair, J. Phys. Chem. Lett. **2014**, 5, 4232-4237. Copyright 2014 American Chemical Society.



## Water isothermal compressibilities

Knowing that champagnes are especially composed of water, their isothermal compressibilities

$$\kappa(T) = -\frac{1}{V_{liq}} \left( \frac{\partial V_{liq}}{\partial P} \right)_T, \quad (1)$$

where  $V_{liq}$  is the volume of liquid, should not significantly depart from that of pure water. Moreover, the isothermal compressibility of water at temperatures in between -7°C and 50°C can be predicted by the analytical expression derived by Vedomuthu et al.<sup>1,2</sup> They assume that liquid water can be modeled as the mixture of a capacious component (labeled  $I$ ) and a dense component (labeled  $II$ ) with respective mass fractions  $f_I(T, P) = f(T, P)$  and  $f_{II}(T, P) = 1 - f(T, P)$ . The specific volume of liquid water is therefore given by

$$\begin{aligned} V_{liq}(T, P) &= f_I(T, P)V_I(T, P) + f_{II}(T, P)V_{II}(T, P) \\ &= f(T, P)V_I(T, P) + [1 - f(T, P)]V_{II}(T, P). \end{aligned} \quad (2)$$

Thence, the isothermal compressibility of liquid water simply writes:

$$\begin{aligned} \kappa(T) = & \left[ f \kappa_I(T) \frac{V_I(T, P)}{V_{liq}(T, P)} \right]_T + \left[ (1 - f) \kappa_{II}(T) \frac{V_{II}(T, P)}{V_{liq}(T, P)} \right]_T + \\ & \left[ \frac{\partial f}{\partial P} \frac{V_{II}(T, P) - V_I(T, P)}{V_{liq}(T, P)} \right]_T \end{aligned} \quad (3)$$

where the parameters of the temperature-dependent functions<sup>1</sup>  $f(T)$ ,  $\partial f / \partial P$ ,  $V_i(T)$ , and  $\kappa_i(T)$  ( $i = I$  or  $II$ ) are obtained by least-square fitting of experimental data. More precisely

---

<sup>1</sup>The dependence with respect to pressure is discarded since the analytical expression is only fitted on data obtained at  $P = 1$  atm.

these functions are given by

$$f(T) = 1 - \tanh \left[ \frac{A(T - T_0) + B(T - T_0)^2}{1 + C(T - T_0)} \right] \quad (4)$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial P} \right)_T = -A' \exp [-k(T - T_0)] \quad (5)$$

$$V_i(T) = V_i(T_0) [1 + \alpha_i(T - T_0)] \quad (6)$$

$$\kappa_i(T) = \kappa_i(T_0) [1 + \gamma_i(T - T_0)] . \quad (7)$$

Table S3 gathers all the parameters required to calculate water isothermal compressibilities from Eq.(3). We also compare in Table S4 the experimental and theoretical values of liquid water isothermal compressibilities at temperatures ranging from 0°C to 30°C. The agreement is excellent and we used the values obtained at  $T = 4^\circ\text{C}$ ,  $8^\circ\text{C}$ ,  $12^\circ\text{C}$ ,  $16^\circ\text{C}$ , and  $20^\circ\text{C}$  in our simulations of CO<sub>2</sub> diffusion in brut-labeled champagnes (see boldfaced values in Table S4):  $\kappa(4^\circ\text{C}) = 4.95 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ ,  $\kappa(8^\circ\text{C}) = 4.83 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ ,  $\kappa(12^\circ\text{C}) = 4.73 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ ,  $\kappa(16^\circ\text{C}) = 4.65 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ , and  $\kappa(20^\circ\text{C}) = 4.59 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ .

**Table S3: Volume and pressure parameters to evaluate the isothermal compressibility of liquid water as a function of temperature.**

| Volume parameters <sup>2</sup>                       | Pressure parameters <sup>2</sup>                                                   | Mass fraction parameters <sup>1</sup>       |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $V_I(T_0) = 1.08739 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$     | $\kappa_I(T_0) = 3.7721 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$                           | $A = 4.54866 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ |
| $V_{II}(T_0) = 0.84745 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  | $\kappa_{II}(T_0) = 1.50 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$                          | $B = 3.6522 \times 10^{-4} \text{ K}^{-2}$  |
| $\alpha_I = 4.5756 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$    | $\kappa_I(T_0)\gamma_I = 3.00 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}\text{bar}^{-1}$        | $C = 8.69196 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ |
| $\alpha_{II} = 1.2937 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ | $\kappa_{II}(T_0)\gamma_{II} = 1.336 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}\text{bar}^{-1}$ |                                             |
| $T_0 = 225.334 \text{ K}$                            | $A' = 3.0054 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$                                      |                                             |
|                                                      | $k = 3.2626 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$                                         |                                             |

**Table S4:** Comparison between theoretical isothermal compressibilities derived from Eq.(3) and experimental data from Kell<sup>3</sup> and Fine et al.<sup>4</sup> at  $P = 1$  atm and temperatures ranging from 0°C to 30°C.

| T (°C) | $\kappa_{exp}(\times 10^{-6} \text{ bar}^{-1})^3$ | $\kappa_{exp}(\times 10^{-6} \text{ bar}^{-1})^4$ | $\kappa_{theo}(\times 10^{-6} \text{ bar}^{-1})$ |
|--------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0      | 50.886                                            | 50.879                                            | 50.906                                           |
| 4      | —                                                 | —                                                 | <b>49.495</b>                                    |
| 5      | 49.171                                            | 49.175                                            | 49.180                                           |
| 8      | —                                                 | —                                                 | <b>48.315</b>                                    |
| 10     | 47.811                                            | 47.816                                            | 47.802                                           |
| 12     | —                                                 | —                                                 | <b>47.336</b>                                    |
| 15     | 46.736                                            | 46.739                                            | 46.718                                           |
| 16     | —                                                 | —                                                 | <b>46.531</b>                                    |
| 20     | 45.895                                            | 45.895                                            | <b>45.877</b>                                    |
| 25     | 45.250                                            | 45.248                                            | 45.242                                           |
| 30     | 44.774                                            | 44.771                                            | 44.777                                           |

## Water multipole moments

The OPC water model was adjusted to better reproduce the lower-order multipole moments of water.<sup>5</sup> The cartesian components of multipole moments of order  $l$  (*i.e.*,  $l = 1$  for dipole  $\vec{\mu}$ ,  $l = 2$  for quadrupole  $\Theta$  and  $l = 3$  for octopole  $\Omega$ ) are given by the general relation:<sup>6</sup>

$$\hat{\xi}_{\alpha\beta\cdots\nu}^{(l)} = \frac{(-1)^l}{l!} \sum_{i=1}^n q_i r_i^{2l+1} \frac{\partial}{\partial r_{i\nu}} \cdots \frac{\partial}{\partial r_{i\beta}} \frac{\partial}{\partial r_{i\alpha}} \left( \frac{1}{r_i} \right) \quad (8)$$

where  $\alpha, \beta, \cdots, \nu \in \{x, y, z\}$ ,  $q_i$  is the charge on atom  $i$ ,  $r_i$  is the norm of the position vector of atom  $i$ , and  $n$  is the number of charge carriers. Simple calculations lead to the following

formulas for the cartesian components of the three lower-order multipole moments:

$$\mu_\alpha = \hat{\xi}_\alpha^{(1)} = \sum_{i=1}^n q_i r_{i\alpha} \quad (9)$$

$$\Theta_{\alpha\beta} = \hat{\xi}_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n q_i (3r_{i\alpha}r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (10)$$

$$\Omega_{\alpha\beta\gamma} = \hat{\xi}_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n q_i [5r_{i\alpha}r_{i\beta}r_{i\gamma} - r_i^2 (r_{i\alpha}\delta_{\beta\gamma} + r_{i\beta}\delta_{\alpha\gamma} + r_{i\gamma}\delta_{\alpha\beta})]. \quad (11)$$

These formulas are applied to determine the expression of lower-order multipole moments of rigid water molecules described by  $n$ -site models ( $n = 3 - 5$ ) based on the conventions indicated in Figure S2. Note that, in compliance with most papers dealing with water multipole moments, we introduce new quantities for quadrupoles and octopoles, namely

$$Q_0 = \Theta_{zz}, \quad Q_T = \frac{1}{2}(\Theta_{yy} - \Theta_{xx}), \quad \Omega_0 = \Omega_{zzz}, \quad \Omega_T = \frac{1}{2}(\Omega_{yyz} - \Omega_{xxz}). \quad (12)$$

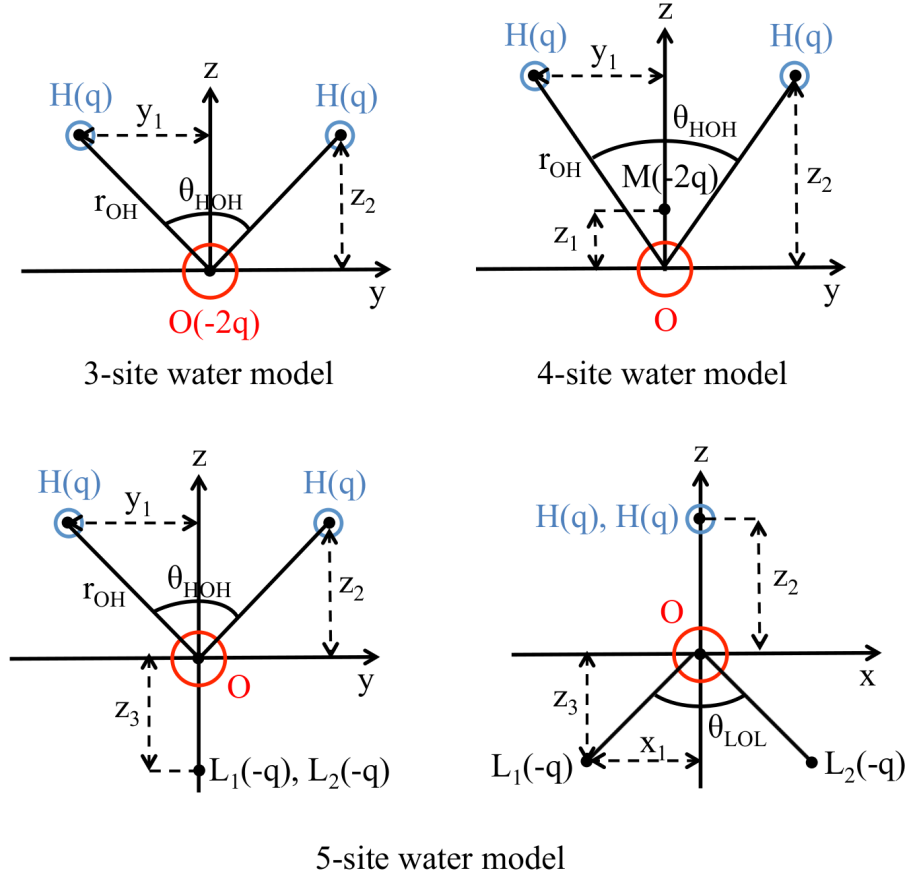
These multipole moments, together with the three cartesian components of dipoles, are the only ones discussed in the present study.

The multipole moment components for 3-site water models (*e.g.* SPC, SPC/E, and TIP3P) are

$$\mu_x = \mu_y = 0 \quad \mu_z = 2qz_2 \quad (13)$$

$$Q_T = \frac{3}{2}qy_1^2 \quad Q_0 = 2q \left( z_2^2 - \frac{y_1^2}{2} \right) \quad (14)$$

$$\Omega_T = \frac{5}{2}qz_2y_1^2 \quad \Omega_0 = qz_2(2z_2^2 - 3y_1^2). \quad (15)$$


 Figure S2: Conventions to calculate multipole moments for  $n$ -site water models ( $n = 3 - 5$ ).

The multipole moment components for 4-site water models (*e.g.* TIP4P, TIP4P-Ew, TIP4P/2005, and OPC) are

$$\mu_x = \mu_y = 0 \quad \mu_z = 2q(z_2 - z_1) \quad (16)$$

$$Q_T = \frac{3}{2}qy_1^2 \quad Q_0 = -2q \left( z_1^2 - z_2^2 + \frac{y_1^2}{2} \right) \quad (17)$$

$$\Omega_T = \frac{5}{2}qz_2y_1^2 \quad \Omega_0 = q[2(z_2^3 - z_1^3) - 3z_2y_1^2]. \quad (18)$$

The multipole moment components for 5-site water models (*e.g.* TIP5P and TIP5P-E) are

$$\mu_x = \mu_y = 0 \quad \mu_z = 2q(z_2 + z_3) \quad (19)$$

$$Q_T = \frac{3}{2}q(x_1^2 + y_1^2) \quad Q_0 = 2q\left(z_2^2 - z_3^2 + \frac{x_1^2 - y_1^2}{2}\right) \quad (20)$$

$$\Omega_T = \frac{5}{2}q(z_2y_1^2 - z_3x_1^2) \quad \Omega_0 = q[2(z_2^3 + z_3^3) - 3(z_3x_1^2 + z_2y_1^2)]. \quad (21)$$

It is worth noting that the expressions of the multipole moment components for the 5-site water model TIP5P/2018 are a bit different from those of TIP5P or TIP5P-E because a negative charge is also located on the oxygen atom. Charges are therefore labeled with respect to the atom (real or virtual) on which they are located, namely  $q_O$  for oxygen,  $q_H$  for hydrogen, and  $q_L$  for a lone pair. Multipole moment components then become

$$\mu_x = \mu_y = 0 \quad \mu_z = 2(q_H z_2 - q_L z_3) \quad (22)$$

$$Q_T = \frac{3}{2}(q_H y_1^2 - q_L x_1^2) \quad Q_0 = q_H(2z_2^2 - y_1^2) + q_L(2z_3^2 - x_1^2) \quad (23)$$

$$\Omega_T = \frac{5}{2}(q_H z_2 y_1^2 + q_L z_3 x_1^2) \quad \Omega_0 = 2(q_H z_2^3 - q_L z_3^3) + 3(q_L z_3 x_1^2 - q_H z_2 y_1^2). \quad (24)$$

The values of the lower-order multipoles for the six rigid water models discussed in the manuscript are depicted in Figure S3.

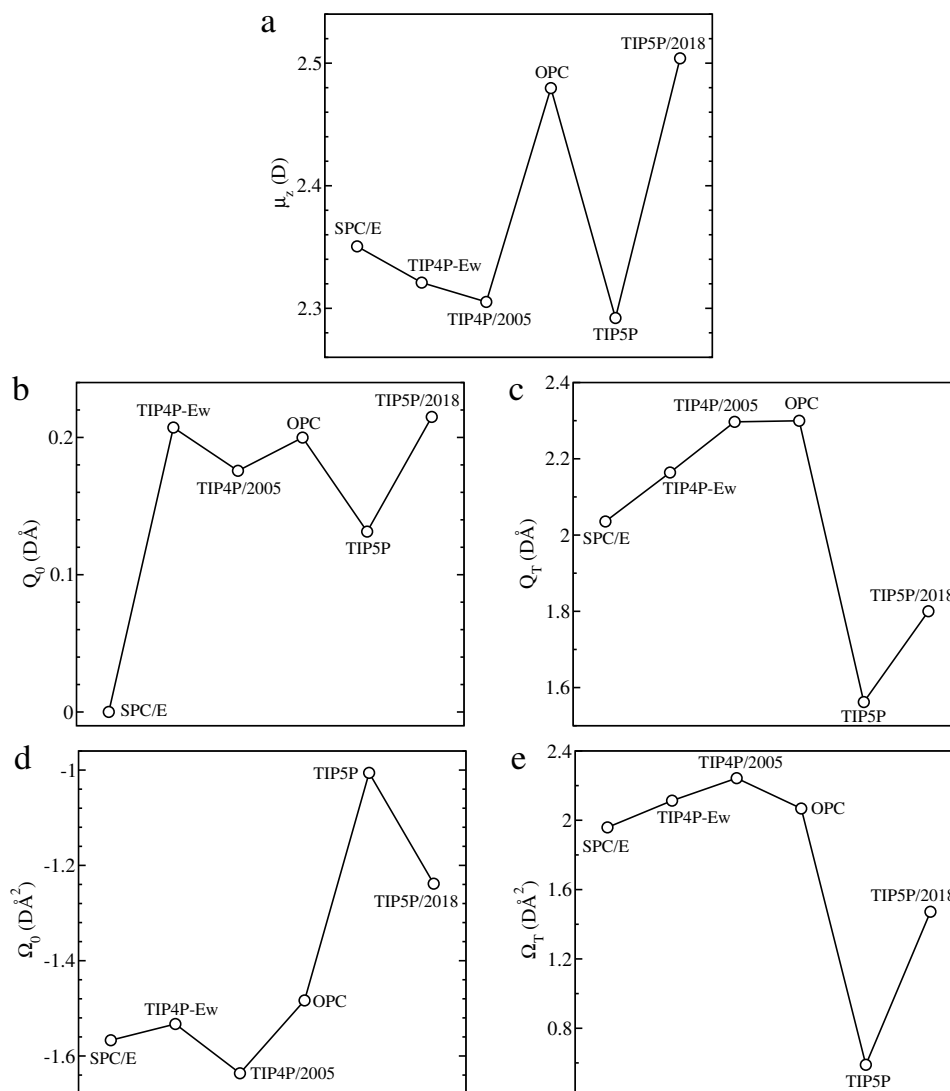


Figure S3: Water multipole moments for six rigid water models. (a) Dipole  $\mu_z$ , (b) Quadrupole component  $Q_0$ , (c) Quadrupole component  $Q_T$ , (d) Octopole component  $\Omega_0$ , (e) Octopole component  $\Omega_T$ .

## Tetrahedral order parameters (TOPs)

The tetrahedrality of water is investigated by using the tetrahedral order parameter (TOP) proposed by Chau and Hardwick.<sup>7</sup> The orientational arrangement of oxygen atoms belonging to water molecules is evaluated by calculating the angular part of the TOP, denoted  $S_g$ , as follows

$$S_g = \frac{3}{32} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 \left( \cos \psi_{j,k} + \frac{1}{3} \right)^2 = \frac{3}{32} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 \left( \hat{r}_j \cdot \hat{r}_k + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (25)$$

where  $\psi_{j,k}$  is the angle between the unit position vectors  $\hat{r}_j$  and  $\hat{r}_k$  joining the central oxygen atom and two of the four first neighbor oxygen atoms (six  $\psi_{j,k}$  angles exist).  $S_g = 0$  for a perfect tetrahedron and  $S_g = 1$  for the extremely non-tetrahedral arrangement where unit position vectors are superimposed on each other ( $\psi_{j,k} = 0 \forall j, k$ ).

The radial part of the TOP, denoted  $S_k$ , is given by

$$S_k = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^4 \frac{(r_k - \bar{r})^2}{4\bar{r}^2} = \frac{1}{12} \sum_{k=1}^4 \left( \frac{r_k}{\bar{r}} - 1 \right)^2 \quad (26)$$

where  $\bar{r}$  is the arithmetic average of O-O distances between the central oxygen atom and the four peripheral oxygen atoms.  $S_k$  provides the user with a measure of the variance of O-O distances. Therefore, it is zero for a perfect tetrahedron and increases as the arrangement of the five oxygen atoms deviate from tetrahedrality.

In our simulations,  $4 \times 10^4$  TOPs are computed at each time step of the dynamics and we noticed that as few as 100 time steps (*i.e.*  $4 \times 10^6$  TOPs) are largely sufficient to remove all noise on distributions (see Figure S4). Consequently,  $\langle S_g \rangle$  and  $\langle S_k \rangle$  are only averaged over 100 time steps which has also the advantage to reduce by two orders of magnitude the size of the GRO files (GROMACS configuration files of  $\sim 1$ GB when 100 time steps are considered) used as input to our in-house MPI program dedicated to the computation of TOPs.



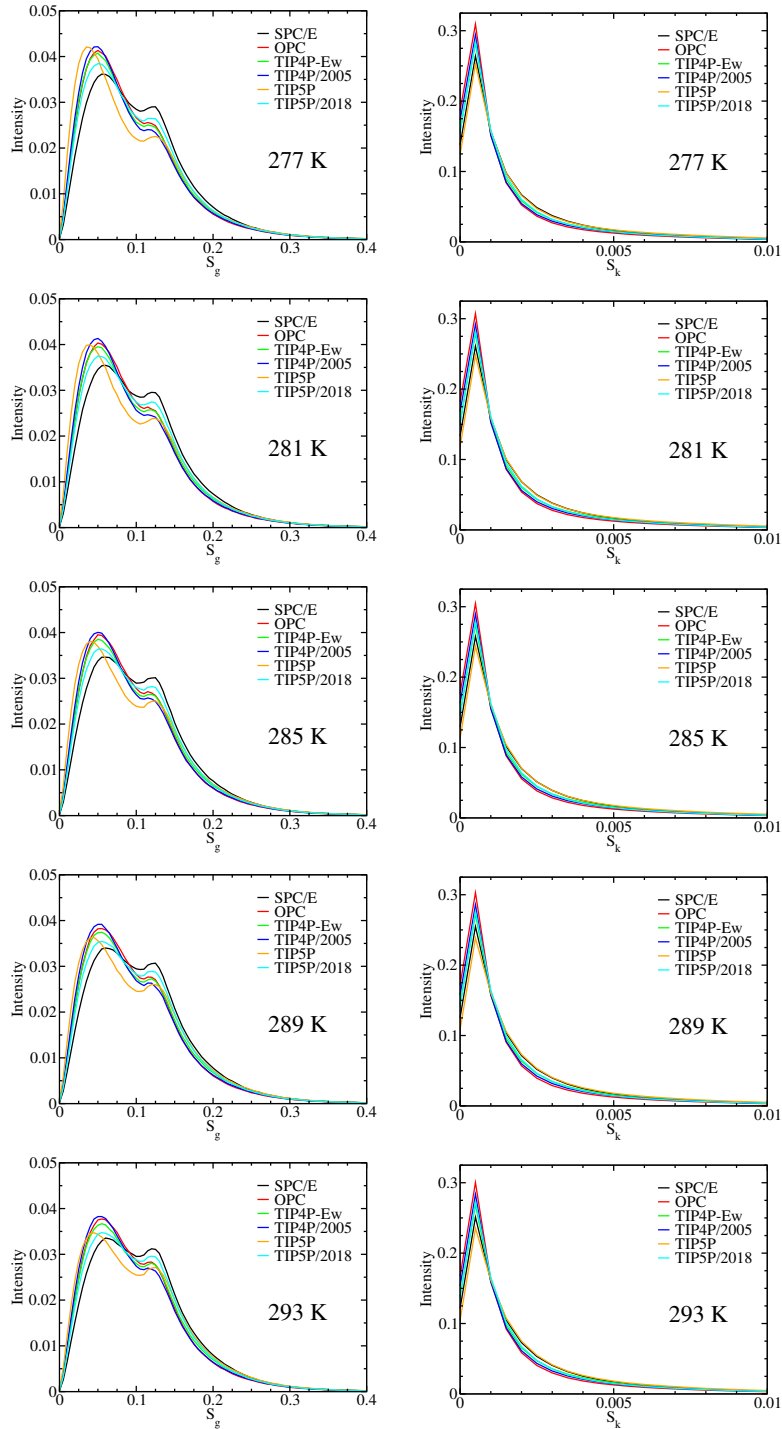


Figure S4: Distributions of the angular part ( $S_g$ ) and radial part ( $S_k$ ) of water TOPs in simulations involving 200 CO<sub>2</sub> molecules described with the EPM2 model at temperatures ranging from 277 K to 293 K.

S12

## Viscosity and corrected diffusion coefficients

In molecular dynamics simulations, the shear viscosity of liquids is commonly estimated by computing the transverse-current autocorrelation functions (TCAF), as reminded in the manuscript. In enology, experimentalists generally measure the kinematic viscosity and density of a beverage to get its dynamic viscosity. They can finally estimate the diffusion coefficient of a species within the liquid by applying the Stokes-Einstein formula<sup>8–11</sup>

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi D R} \quad (27)$$

where  $\eta$  is the dynamic viscosity (Pa s),  $T$  is the temperature (K),  $D$  the diffusion coefficient of a species (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), and  $R$  is the species hydrodynamic radius (m).

In our study, the dynamic viscosity can be derived from the knowledge of the CO<sub>2</sub> diffusion coefficient and hydrodynamic radius. The results obtained by identifying the CO<sub>2</sub> hydrodynamic radius with the average RMS distance of CO<sub>2</sub> atoms to their center of mass

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (\vec{r}_i - \vec{r}_{COM})^2} \quad (28)$$

are depicted in Figure 6 of the paper. Figure S5 illustrates the results obtained by identifying the CO<sub>2</sub> hydrodynamic radius with the average radius of gyration of CO<sub>2</sub> molecules

$$R_{gyr} = \sqrt{\frac{1}{M_{tot}} \sum_{i=1}^3 m_i (\vec{r}_i - \vec{r}_{COM})^2} \quad (29)$$

where  $m_i$  is the mass of atom  $i$  and  $M_{tot} = m_C + 2m_O$  is the mass of CO<sub>2</sub>. The agreement with experiments is still remarkable, except at the lowest temperature. Note that  $R_{rms}$  and  $R_{gyr}$  are only averaged over 100 snapshots, that is  $2 \times 10^4$  CO<sub>2</sub> molecules, which is largely sufficient due to the rigidity of the molecule.

Theoretical viscosities of carbonated hydroalcoholic solutions respecting champagne pro-

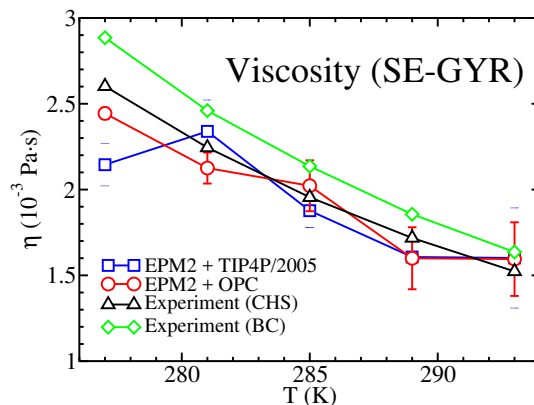


Figure S5: Viscosity of carbonated hydroalcoholic solutions (CHS) and brut-labeled champagnes (BC) as a function of temperature. Theoretical viscosities are derived from the Stokes-Einstein relation where the CO<sub>2</sub> hydrodynamic radius is identified with its radius of gyration (SE-GYR) and diffusion coefficients are obtained for the OPC and TIP4P/2005 water models coupled with the EPM2 CO<sub>2</sub> model (see Table S1). Reprinted (Adapted or Reprinted in part) with permission from D. A. Bonhommeau, A. Perret, J.-M. Nuzillard, C. Cilindre, T. Cours, A. Alijah, G. Liger-Belair, J. Phys. Chem. Lett. **2014**, 5, 4232-4237. Copyright 2014 American Chemical Society.

portions, calculated from the Stokes-Einstein relation (SE) and transverse-current autocorrelation functions (TCAF), are reported in Table S5 for the OPC and TIP4P/2005 water models coupled with the EPM2 CO<sub>2</sub> model. These viscosities can be used to correct theoretical CO<sub>2</sub> diffusion coefficients subject to system-size dependence when periodic boundary conditions are considered (see Eq. (1) of the manuscript). We collected in Table S6 CO<sub>2</sub> diffusion coefficients corrected by using experimental viscosities ( $D_{exp}^{corr}$ ),<sup>11</sup> theoretical viscosities derived from the Stokes-Einstein relation by inserting the CO<sub>2</sub> rms radius as hydrodynamic radius ( $D_{SE}^{corr}$ ), and theoretical viscosities computed from transverse-current autocorrelation functions ( $D_{TCAF}^{corr}$ ). By comparing these results with uncorrected CO<sub>2</sub> diffusion coefficients reported in Table S1 we can conclude that the corrections lie in between  $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . The corrections increase with temperature and they are very similar for all types of viscosities.

**Table S5: Theoretical viscosities calculated by using the Stokes-Einstein relation for the two definitions of the CO<sub>2</sub> hydrodynamic radius ( $\eta_{SE}$ ) and computing the transverse-current autocorrelation functions ( $\eta_{TCAF}$ ).**

| Molecular models     | $T$ (K) | $\eta_{SE}$ ( $10^{-3}$ Pa · s) |                 | $\eta_{TCAF}$ ( $10^{-3}$ Pa · s) |
|----------------------|---------|---------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
|                      |         | $R_{rms}$                       | $R_{gyr}$       |                                   |
| TIP4P/2005<br>+ EPM2 | 277     | $2.24 \pm 0.13$                 | $2.14 \pm 0.13$ | $2.19 \pm 0.06$                   |
|                      | 281     | $2.44 \pm 0.20$                 | $2.34 \pm 0.19$ | $1.88 \pm 0.02$                   |
|                      | 285     | $1.96 \pm 0.11$                 | $1.88 \pm 0.10$ | $1.69 \pm 0.01$                   |
|                      | 289     | $1.68 \pm 0.02$                 | $1.61 \pm 0.02$ | $1.54 \pm 0.03$                   |
|                      | 293     | $1.67 \pm 0.31$                 | $1.60 \pm 0.30$ | $1.38 \pm 0.02$                   |
| OPC<br>+ EPM2        | 277     | $2.55 \pm 0.04$                 | $2.44 \pm 0.04$ | $2.07 \pm 0.04$                   |
|                      | 281     | $2.22 \pm 0.10$                 | $2.13 \pm 0.10$ | $1.84 \pm 0.04$                   |
|                      | 285     | $2.11 \pm 0.16$                 | $2.02 \pm 0.15$ | $1.66 \pm 0.02$                   |
|                      | 289     | $1.67 \pm 0.19$                 | $1.60 \pm 0.19$ | $1.47 \pm 0.01$                   |
|                      | 293     | $1.67 \pm 0.23$                 | $1.59 \pm 0.22$ | $1.34 \pm 0.02$                   |

**Table S6: Corrected diffusion coefficients based on experimental and theoretical viscosities.**

| Molecular models     | $T$ (K) | $D_{exp}^{corr}$ ( $10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | $D_{SE}^{corr}$ ( $10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | $D_{TCAF}^{corr}$ ( $10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|---------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| TIP4P/2005<br>+ EPM2 | 277     | 0.99                                                          | 0.99                                                         | 0.99                                                           |
|                      | 281     | 0.92                                                          | 0.92                                                         | 0.93                                                           |
|                      | 285     | 1.16                                                          | 1.16                                                         | 1.17                                                           |
|                      | 289     | 1.38                                                          | 1.38                                                         | 1.38                                                           |
|                      | 293     | 1.40                                                          | 1.40                                                         | 1.41                                                           |
| OPC<br>+ EPM2        | 277     | 0.87                                                          | 0.87                                                         | 0.87                                                           |
|                      | 281     | 1.01                                                          | 1.01                                                         | 1.02                                                           |
|                      | 285     | 1.08                                                          | 1.08                                                         | 1.09                                                           |
|                      | 289     | 1.38                                                          | 1.38                                                         | 1.39                                                           |
|                      | 293     | 1.41                                                          | 1.41                                                         | 1.41                                                           |

## Diffusion of EtOH and H<sub>2</sub>O

Besides the question on CO<sub>2</sub> diffusion in brut-labeled champagnes we might be interested by the diffusion coefficients of the other species present in the mixture, namely ethanol (EtOH) and water. Diffusion coefficients of EtOH and water in carbonated hydroalcoholic mixtures representative of brut-labeled champagnes are plotted in Figure S6 as a function of temperature. Theoretical diffusion coefficients are not corrected for system-size effects for the sake of comparison with former calculations that did not include this correction either.<sup>11</sup> Such a correction would increase the theoretical EtOH diffusion coefficients by less than  $4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  since  $L \approx 11.1 \text{ nm}$  at the five temperatures considered in our work. EtOH diffusion coefficients obtained with the OPC and TIP4P/2005 nearly match with each other. They slightly overestimate the experimental data extracted from <sup>13</sup>C NMR spectroscopic measurements but remain in agreement with previous calculations performed with the TIP5P water model.<sup>11</sup> On the contrary, former SPC/E calculations underestimate experimental data then yielding the best results at the three highest temperatures ( $T \geq 285 \text{ K}$ ) if corrections for system-size dependence were taken into account. These diffusion coefficients were computed by following the same strategy as that adopted in the present work but EtOH was described with the CHARMM27 force field, data were averaged over 4400 EtOH molecules (10 trajectories containing 440 EtOH molecules each), replica exchange was used for equilibration, and production runs only lasted 1 ns. Understanding the reasons behind the success of this former calculation based on the SPC/E model, a water model that is not expected to be best suited to model brut-labeled champagnes, would need further investigation. For completeness, water diffusion coefficients are also depicted in Figure S6 although neither experimental nor theoretical data are available for this quantity in carbonated hydroalcoholic solutions or brut-labeled champagnes. The values for OPC and TIP4P/2005 increase linearly with the same slope, maintaining a gap between each other that does not exceed  $7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

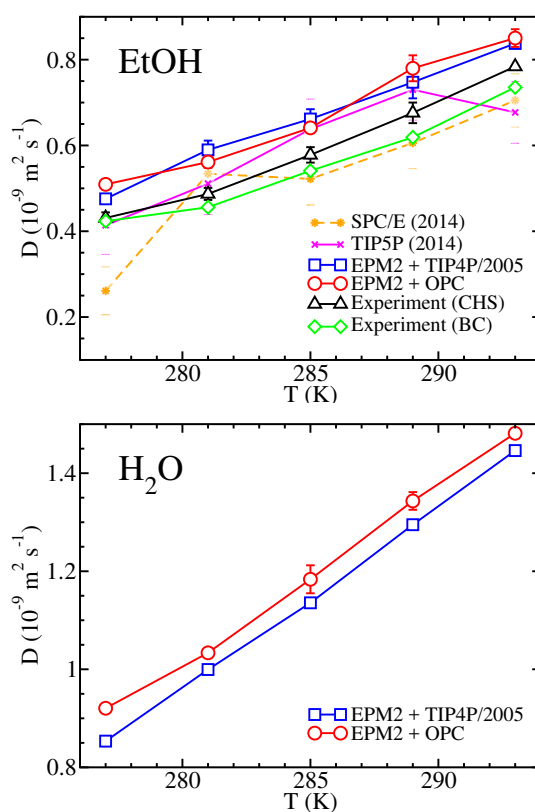


Figure S6: Ethanol and water diffusion coefficients derived from MSDs as a function of temperature. Calculations are based on MD simulations that make use of the EPM2 CO<sub>2</sub> model and TIP4P/2005 or OPC water models without constraining bonds. Experiments were carried out on carbonated hydroalcoholic solutions (CHS) and brut-labeled champagnes (BC). Reprinted (Adapted or Reprinted in part) with permission from D. A. Bonhommeau, A. Perret, J.-M. Nuzillard, C. Cilindre, T. Cours, A. Alijah, G. Liger-Belair, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 4232-4237. Copyright 2014 American Chemical Society.

## References

- (1) Vedamuthu, M.; Singh, S.; Robinson, G. W. Properties of Liquid Water: Origin of the Density Anomalies. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2222–2230.
- (2) Vedamuthu, M.; Singh, S.; Robinson, G. W. Properties of Liquid Water. 4. The Isothermal Compressibility Minimum near 50°C. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9263–9267.
- (3) Kell, G. S. Isothermal Compressibility of liquid Water at 1 Atm. *J. Chem. Eng. Data* **1970**, *15*, 119–122.
- (4) Fine, R. A.; Millero, F. J. Compressibility of water as a function of temperature and pressure. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5529.
- (5) Izadi, S.; Anandakrishnan, R.; Onufriev, A. V. Building Water Models: A Different Approach. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3863–3871.
- (6) Stone, A. J. *The Theory of Intermolecular Forces*; International Series of Monographs on Chemistry; Oxford University Press: Oxford, UK, 2002.
- (7) Chau, P.-L.; Hardwick, A. J. A new order parameter for tetrahedral configurations. *Mol. Phys.* **1997**, *93*, 511–518.
- (8) Liger-Belair, G.; Vignes-Adler, M.; Voisin, C.; Robillard, B.; Jeandet, P. Kinetics of Gas Discharging in a Glass of Champagne: The Role of Nucleation Sites. *Langmuir* **2002**, *18*, 1294–1301.
- (9) Liger-Belair, G.; Prost, E.; Parmentier, M.; Jeandet, P.; Nuzillard, J.-M. Diffusion Coefficient of CO<sub>2</sub> Molecules as Determined by <sup>13</sup>C NMR in Various Carbonated Beverages. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 7560–7563.
- (10) Liger-Belair, G.; Polidori, G.; Jeandet, P. Recent Advances in the Science of Champagne Bubbles. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2490–2511.

- (11) Bonhommeau, D. A.; Perret, A.; Nuzillard, J.-M.; Cilindre, C.; Cours, T.; Alijah, A.; Liger-Belair, G. Unveiling the Interplay Between Diffusing CO<sub>2</sub> and Ethanol Molecules in Champagne Wines by Classical Molecular Dynamics and <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 4232–4237.





## CHAPITRE

# 5

# DIFFUSION DU CO<sub>2</sub> ET DE L'ÉTHANOL DANS DES SOLUTIONS HYDROALCOOLIQUES CARBONATÉES

## Sommaire

---

|            |                                                        |            |
|------------|--------------------------------------------------------|------------|
| <b>5.1</b> | <b>Présentation de l'article 2 (journal Molecules)</b> | <b>132</b> |
| 5.1.1      | Comparaison théorie/expérience                         | 132        |
| 5.1.1.1    | Viscosités expérimentales                              | 132        |
| 5.1.1.2    | Coefficients de diffusion du CO <sub>2</sub>           | 132        |
| 5.1.1.3    | Coefficients de diffusion de l'éthanol                 | 133        |
| 5.1.2      | Influence du rayon hydrodynamique                      | 134        |
| 5.1.3      | Pistes d'amélioration du modèle                        | 134        |
| 5.1.4      | Conclusion                                             | 135        |
| <b>5.2</b> | <b>Article 2 (open access)</b>                         | <b>136</b> |
| 5.2.1      | Informations complémentaires de l'article 2            | 151        |

---

## 5.1 Présentation de l'article 2 (journal Molecules)

Dans cette deuxième publication, les coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> et de l'éthanol (EtOH) ont été calculés à partir de simulations de dynamique moléculaire en fonction de la température et du degré alcoolique du mélange. Ces valeurs ont été comparées à des coefficients de diffusion expérimentaux tirés de l'application de la relation de Stokes-Einstein (SE), dans laquelle les viscosités sont issues de nouvelles mesures viscosimétriques et les rayons hydrodynamiques sont déduits d'anciennes mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN). Les rayons hydrodynamiques en question n'étant connus que pour des solutions hydroalcooliques respectant les concentrations de champagnes bruts [34], les coefficients de diffusion expérimentaux ont également été estimés en se basant sur des définitions théoriques du rayon hydrodynamique, à savoir le rayon rms [voir Eq.(3.24)] et le rayon de giration [voir Eq. (3.25)]. Une évaluation critique de chacune de ces définitions est proposée ainsi que des pistes pour améliorer la modélisation de solutions hydroalcooliques carbonatées.

### 5.1.1 Comparaison théorie/expérience

#### 5.1.1.1 Viscosités expérimentales

Les valeurs des viscosités expérimentales sont représentées sur la figure 2 en fonction du degré alcoolique (de 0% EtOH vol. à 15% EtOH vol.) aux trois températures pour lesquelles des simulations de dynamique moléculaire et des expériences de viscosimétrie ont été réalisées (277 K, 285 K, et 293 K). Comme attendu, elles augmentent régulièrement quand le degré alcoolique augmente et la température diminue, l'éthanol étant un liquide un peu plus visqueux que l'eau et le déplacement des molécules étant généralement plus difficile à basse température. Ces résultats sont en accord avec d'anciennes mesures effectuées sur des solutions hydroalcooliques carbonatées représentatives de vins de Champagne bruts (12.5% EtOH vol.) [34]. Par ailleurs, les viscosités obtenues sont légèrement plus faibles que celles mesurées pour des champagnes bruts en raison de la grande variété d'espèces autres que l'eau, le CO<sub>2</sub> et l'EtOH, contenues dans ces boissons (eg, glycérol, acides lactique et tartrique, et sucres).

#### 5.1.1.2 Coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub>

Les coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> tirés des simulations de dynamique moléculaire et des mesures de viscosité sont reportés sur la figure 3. Les coefficients de diffusion théoriques sont déterminés par ajustement linéaire du MSD des molécules de CO<sub>2</sub> (voir la section 3.3.1.1) alors que les coefficients de diffusion expérimentaux sont estimés par application de la relation de Stokes-Einstein [voir Eq.(3.22)] dans laquelle les rayons hydro-

dynamiques sont identifiés aux rayons estimés sur la base de mesures RMN <sup>13</sup>C réalisées sur des solutions hydroalcooliques carbonatées respectant les proportions de champagnes bruts (12.5% EtOH vol.) [34]. L'accord entre la théorie et l'expérience est généralement satisfaisant à toutes les températures et pour tous les degrés alcooliques, si les incertitudes statistiques sont prises en compte. La correction des coefficients de diffusion théoriques visant à compenser une éventuelle dépendance en taille du système n'entraîne qu'une légère augmentation des coefficients de diffusion et ne modifie donc pas l'accord global avec les données expérimentales. Il est frappant de constater que le pire accord est obtenu à  $T = 293$  K et à de faibles concentrations d'EtOH, alors que le modèle d'eau OPC reproduit avec précision le coefficient d'auto-diffusion de l'eau à une telle température, un comportement que j'ai vérifié dans des boîtes de simulation uniquement remplies de molécules d'eau. Bien évidemment, une très bonne valeur du coefficient de diffusion de l'eau ne présage pas forcément d'une bonne description des coefficients de diffusion des autres espèces du mélange mais ce constat empirique, basé notamment sur notre première étude (voir chapitre 4), semblait vérifié. Il convient aussi de noter que le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans l'eau gazeuse a été mesuré à  $1.85 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  alors que les simulations de dynamique moléculaire modélisant la diffusion du CO<sub>2</sub> dans de l'eau SPC/E conduisent à des coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> d'environ  $2.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  avec des incertitudes relativement importantes : in het Panhuis et al. [117] et Perret et al. [33] ont respectivement trouvé des valeurs de  $(2.1 \pm 0.3) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $(2.11 \pm 0.14) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  en calculant le MSD de ces molécules et, in het Panhuis et al. ont par ailleurs obtenu les valeurs  $(2.1 \pm 0.08) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $(1.8 \pm 1.33) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  après avoir calculé les fonctions d'autocorrélation des vitesses et des forces, respectivement. Nos résultats actuels ne sont donc pas très éloignés des données de la littérature même s'ils s'écartent de la courbe expérimentale. Notons que les coefficients de diffusion expérimentaux sont en très bon accord avec ceux tirés d'anciennes expériences de RMN [34], bien que nous soyons conscients qu'il pourrait y avoir un biais dans cette comparaison car les rayons hydrodynamiques utilisés pour obtenir nos coefficients de diffusion expérimentaux sont basés sur les mêmes mesures RMN.

### 5.1.1.3 Coefficients de diffusion de l'éthanol

Les coefficients de diffusion théoriques et expérimentaux d'EtOH sont illustrés sur la figure 4. Les données expérimentales restent en parfait accord avec les mesures RMN antérieures menées sur des solutions hydroalcooliques carbonatées. En revanche, les résultats théoriques surestiment les données expérimentales et la correction des coefficients de diffusion d'EtOH pour prendre en compte la dépendance en taille du système dégrade encore plus l'accord avec les expériences. Ces résultats théoriques sont toutefois en accord avec les simulations de dynamique récentes réalisées sur un mélange hydroalcoolique car-

bonaté avec une concentration d'EtOH de 12.4% vol et des molécules d'eau décrites par les modèles TIP4P/2005 et OPC [118]. Aucune tendance claire ne se dégageait des résultats obtenus par Perret et al. [33] qui utilisaient les modèles d'eau SPC/E et TIP5P, car les coefficients de diffusion d'EtOH pouvaient sous-estimer, surestimer ou même être en bon accord avec les valeurs expérimentales selon la température considérée.

### 5.1.2 Influence du rayon hydrodynamique

Bien que la relation de Stokes-Einstein ait été initialement imaginée pour décrire la diffusion de gros systèmes dans un solvant composé de bien plus petites molécules, cette formule a trouvé des applications dans des domaines tels que l'œnologie, pourvu qu'un rayon effectif puisse être défini pour la molécule qui diffuse. Intuitivement, on pourrait définir ce rayon selon  $R = (3V/4\pi)^{1/3}$  où  $V$  serait le volume occupé par cette espèce en moyenne dans la solution mais estimer ce genre de rayon peut s'avérer très ardu dans des mélanges complexes. On peut alors considérer des définitions théoriques plus simples telles que le rayon rms  $R_{rms}$  [voir Eq.(3.24)] ou le rayon de giration  $R_{gir}$  [voir Eq. (3.25)] de la molécule. Nous avons comparé dans les informations complémentaires de l'article les coefficients de diffusion théoriques du CO<sub>2</sub> et d'EtOH aux coefficients expérimentaux qu'on obtiendrait en remplaçant les rayons hydrodynamiques tirés de la RMN par les rayons  $R_{rms}$  ou  $R_{gir}$  estimés à partir de nos simulations de dynamique moléculaire (figures S1 et S2). Lorsque le rayon  $R_{rms}$  est considéré, l'accord est comparable à celui obtenu avec les rayons tirés des expériences de RMN. Au contraire, il est nettement dégradé quand le rayon  $R_{gir}$  est considéré, surtout pour l'EtOH, ce qui suggère qu'en l'absence de rayons hydrodynamiques précis déduits d'expériences de RMN, le rayon  $R_{rms}$  semble la meilleure définition à adopter si la relation de Stokes-Einstein doit être utilisée pour calculer des coefficients de diffusion à partir de viscosités ou des viscosités à partir de coefficients de diffusion.

### 5.1.3 Pistes d'amélioration du modèle

L'accord entre les coefficients de diffusion théoriques et expérimentaux est certes satisfaisant mais des différences subsistent. Quelles peuvent être leurs origines ? On peut estimer qu'une amélioration de la statistique des simulations par une augmentation du nombre de trajectoires ou de la durée de la simulation devrait améliorer les résultats. Cependant, si un nombre limité de molécules devait expliquer l'imprécision des coefficients de diffusion alors les résultats devraient être moins bons pour le CO<sub>2</sub> (moyenné sur 200 molécules) que pour l'EtOH (moyenné sur 385 à 2199 molécules) et ce n'est pas le cas. On pourrait aussi avancer que le calcul des coefficients de diffusion à partir de méthodes adaptées aux fluides simples, comme la linéarisation du MSD, devrait être remplacée par

la détermination de coefficients complexes, déduits par exemple des équations de Fick généralisées, d'autant plus que l'EtOH n'est pas réellement présent à l'état de traces dans le mélange (voir section 3.3.1). Dans ces conditions, on s'attendrait à ce que l'accord avec l'expérience soit dégradé avec l'augmentation de la concentration en EtOH mais ce n'est pas non plus le cas. Une autre raison possible tient à la nature des interactions dans le mélange, c'est-à-dire aux caractéristiques du champ de force lui-même. Des simulations ont été réalisées par le passé avec le champ de force CHARMM27 qui donnaient de bons résultats avec le modèle d'eau SPC/E à  $T \gtrsim 285$  K [33, 34]. On pourrait éventuellement tester plusieurs modèles d'eau et de CO<sub>2</sub> avec CHARMM27 mais c'est un très gros travail et, contrairement au champ de force OPLS-aa, la molécule d'EtOH n'est pas définie nativement dans CHARMM27. En outre, une dernière raison susceptible d'expliquer les moins bons résultats obtenus pour les molécules d'EtOH pourrait résider dans la description classique peu précise de la rotation autour de la liaison C-C de l'EtOH, la rotation de cette liaison pouvant favoriser l'établissement de liaisons H.

#### 5.1.4 Conclusion

Dans cet article, nous avons, pour la première fois, évalué les coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> et de l'EtOH en fonction de la température et du degré alcoolique par des simulations de dynamique moléculaire. Un accord satisfaisant a été obtenu entre théorie et expérience même si les valeurs expérimentales dépendent de la définition du rayon hydrodynamique utilisé pour les espèces qui diffusent (ie, CO<sub>2</sub> et EtOH). Cette observation suggère que des mesures RMN précises à plusieurs températures et degrés alcooliques seraient souhaitables pour confirmer la qualité des coefficients de diffusion théoriques rapportés dans notre étude. Ces mesures permettraient aussi la détermination de rayons hydrodynamiques expérimentaux à partir de la relation de Stokes-Einstein et des viscosités mesurées, rayons qui pourraient être comparés aux valeurs théoriques de  $R_{rms}$  et  $R_{gir}$ . Un certain nombre de voies existent pour améliorer notre modèle et lui permettre ainsi de se rapprocher de systèmes plus réalistes. Je suis donc confiant dans le fait que ces travaux, combinés à notre précédente étude centrée sur les vins de Champagne bruts [118], ouvriront de nouvelles perspectives quant à la modélisation numérique des boissons effervescentes.

## 5.2 Article 2 (open access)



molecules



Article

# Unveiling Carbon Dioxide and Ethanol Diffusion in Carbonated Water-Ethanol Mixtures by Molecular Dynamics Simulations

Mohamed Ahmed Khaireh , Marie Angot, Clara Cilindre , Gérard Liger-Belair \* and David A. Bonhommeau \*

Université de Reims Champagne-Ardenne, CNRS, GSMA UMR 7331, 51097 Reims, France; mohamed.ahmed-khaireh@univ-reims.fr (M.A.K.); marie.angot@univ-reims.fr (M.A.); clara.cilindre@univ-reims.fr (C.C.)

\* Correspondence: gerard.liger-belair@univ-reims.fr (G.L.-B.); david.bonhommeau@univ-reims.fr (D.A.B.)



**Citation:** Ahmed Khaireh, M.; Angot, M.; Cilindre, C.; Liger-Belair, G.; Bonhommeau, D.A. Unveiling Carbon Dioxide and Ethanol Diffusion in Carbonated Water-Ethanol Mixtures by Molecular Dynamics Simulations. *Molecules* **2021**, *26*, 1711. <https://doi.org/10.3390/molecules26061711>

Academic Editor: Chojiro Kojima

Received: 16 February 2021

Accepted: 16 March 2021

Published: 19 March 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Abstract:** The diffusion of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and ethanol (EtOH) is a fundamental transport process behind the formation and growth of CO<sub>2</sub> bubbles in sparkling beverages and the release of organoleptic compounds at the liquid free surface. In the present study, CO<sub>2</sub> and EtOH diffusion coefficients are computed from molecular dynamics (MD) simulations and compared with experimental values derived from the Stokes-Einstein (SE) relation on the basis of viscometry experiments and hydrodynamic radii deduced from former nuclear magnetic resonance (NMR) measurements. These diffusion coefficients steadily increase with temperature and decrease as the concentration of ethanol rises. The agreement between theory and experiment is suitable for CO<sub>2</sub>. Theoretical EtOH diffusion coefficients tend to overestimate slightly experimental values, although the agreement can be improved by changing the hydrodynamic radius used to evaluate experimental diffusion coefficients. This apparent disagreement should not rely on limitations of the MD simulations nor on the approximations made to evaluate theoretical diffusion coefficients. Improvement of the molecular models, as well as additional NMR measurements on sparkling beverages at several temperatures and ethanol concentrations, would help solve this issue.

**Keywords:** ethanol; carbon dioxide; diffusion; molecular dynamics; viscometry

### 1. Introduction

Sparkling alcoholic and non-alcoholic beverages are massively consumed since decades all over the world [1–3]. Dissolved carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is obviously the gaseous species responsible for the sparkle in every sparkling beverage. In premium sparkling wines, for example, dissolved CO<sub>2</sub> results from a second in-bottle fermentation process promoted by adding yeasts and sugar in a still base wine stored in thick-walled glass bottles hermetically sealed with a crown cap or a cork stopper [4]. In bottled or canned beers, dissolved CO<sub>2</sub> is also the result of a natural fermentation process [5,6]. In carbonated soft drinks (and in some cheaper sparkling wines and sparkling waters) carbonation is rather undertaken by forcing exogenous gas-phase CO<sub>2</sub> to dissolve into still soft drinks, and by conditioning them in cans or in bottles most often sealed with crown or screw caps [1].

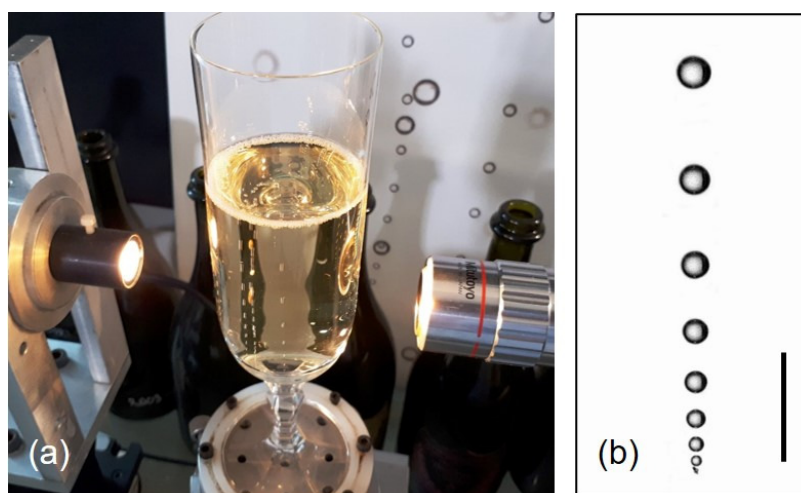
The capacity of gas-phase CO<sub>2</sub> to get dissolved in a liquid phase is ruled by Henry's law, which states that the concentration of dissolved CO<sub>2</sub> found in the liquid phase remains proportional to the partial pressure of gas-phase CO<sub>2</sub> found in the sealed bottle or can [7]. From the industrial angle, the level of dissolved CO<sub>2</sub> in the beverage is a parameter of importance, because it is responsible for the very much sought-after bubbling process. Under standard tasting conditions, the level of dissolved CO<sub>2</sub> found in a sparkling beverage directly impacts various sensory properties, such as the growth rate of ascending bubbles [8,9], the overall number and size of bubbles likely to form in a glass [10,11], the

release of aromas through bursting bubbles [12–14], the kinetics of the degassing process [15–19], and the very characteristic tingling sensation in mouth [20–22]. Suffice to say that the presence of dissolved CO<sub>2</sub> strongly modifies the organoleptic properties of the sparkling beverage.

In the past two decades, the chemical physics behind bubble dynamics has been thoroughly investigated in champagnes [3,8,23], beers [6,8,10,24], carbonated soft drinks [25,26], and sparkling waters [27–29], both experimentally and theoretically. In addition to the level of dissolved CO<sub>2</sub> responsible for modifying the overall sensory properties of carbonated beverages, as described above, another key parameter of CO<sub>2</sub> was pointed out as being significantly involved in the bubbling process, as well as in the degassing process, under standard tasting conditions. This is the bulk diffusion coefficient of dissolved CO<sub>2</sub> in the liquid phase [30]. Indeed, the frequency of bubble nucleation in a glass, as well as the growth rate of ascending bubbles, both increase with the diffusion coefficient of dissolved CO<sub>2</sub> [23]. As exemplified in Figure 1, it was determined that small bubbles rising in-line in a glass of sparkling wine grow by diffusion, with a theoretical growth rate  $k$  expressed by the following relationship [9]:

$$k = \frac{dr}{dt} \approx 0.63 \frac{RT}{P} D^{2/3} \left( \frac{2\rho g}{9\eta} \right)^{1/3} (c_L - c_0), \quad (1)$$

where  $r$  is the bubble radius (in m),  $t$  is the time (in s),  $R$  is the ideal gas constant ( $\approx 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  is the liquid phase temperature (in K),  $P$  is the partial pressure of CO<sub>2</sub> within the bubble (close to  $10^5 \text{ Pa}$ ),  $D$  is the bulk diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> in the liquid phase (in  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $\rho$  is the liquid density (in  $\text{kg m}^{-3}$ ),  $g$  is the acceleration of gravity ( $\approx 9.8 \text{ m s}^{-2}$ ),  $\eta$  is the liquid dynamic viscosity (in Pa s),  $c_L$  is the bulk concentration of dissolved CO<sub>2</sub> in the liquid phase (in  $\text{mol m}^{-3}$ ), and  $c_0$  is the concentration of dissolved CO<sub>2</sub> close to the bubble's interface in Henry's equilibrium with gas-phase CO<sub>2</sub> in the bubble (in  $\text{mol m}^{-3}$ ). The previous equation, indeed valid for small CO<sub>2</sub> bubbles rising in a carbonated beverage, reveals the crucial role of the bulk diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> in the bubble growth.



**Figure 1.** High-speed video imaging device aimed at filming ascending bubbles in glasses poured with sparkling wines (a), with a micrograph showing CO<sub>2</sub> bubbles rising in-line and growing by diffusion along the side of the glass (b) (bar = 1 mm). (photographs by G. Liger-Belair).

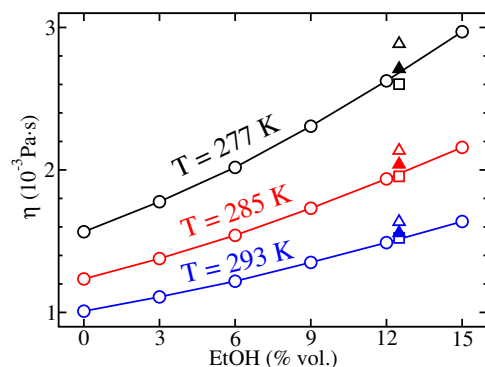


Moreover, in sparkling alcoholic beverages, the rate at which ethanol (EtOH) evaporates (and, therefore, also influences the sensory properties of the beverages) depends on the diffusion coefficient of EtOH [13,14,31]. Actually, these crucial transport properties of both CO<sub>2</sub> and EtOH involved in sparkling beverage tasting were found to strongly increase with the temperature of the liquid phase, as thoroughly described through classical molecular dynamics (MD) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy in brut-labeled Champagne wines (i.e., champagnes with concentrations of sugars < 12 g L<sup>-1</sup>) [32–34]. Otherwise, from the lowest-alcohol beers and the sweet ciders to the highest alcohol beers and sparkling wines, the sparkling alcoholic beverage segment is characterized by a very wide range of ethanol levels (from close to 0 to almost 15% ethanol by volume). Yet, by strongly modifying the viscosity of water-ethanol mixtures and commercial beverages [35–37], no doubt that the concentration of ethanol should significantly modify the subsequent transport properties of every species found in the water-ethanol mixture, including the respective diffusion coefficients of both CO<sub>2</sub> and EtOH.

In this article, the diffusion coefficients of CO<sub>2</sub> and EtOH are evaluated by MD simulations as a function of the volumetric alcoholic title at three temperatures relevant for applications on carbonated alcoholic beverages. They are compared with experimental values derived from the Stokes-Einstein (SE) relation on the basis of viscosity measurements in the same section. The results are presented and compared with data from the literature in Section 2. The influence of the hydrodynamic radius definition on the comparison between theory and experiment and possible improvements of the theoretical approach are discussed in Section 3, before proposing openings to the present study in Section 4. Details on MD simulations and experimental measurements are provided in Section 5 together with the strategy followed to evaluate CO<sub>2</sub> and EtOH diffusion coefficients.

## 2. Results

Experimental viscosities are depicted in Figure 2 as a function of the EtOH level expressed as percentage by volume at the three temperatures of interest. As expected, they increase regularly as the alcoholic degree increases and the temperature decreases. These results are in agreement with former measurements carried out on carbonated hydroalcoholic solutions with ethanol concentrations representative of brut-labeled champagnes (~12.5% vol.). They are slightly smaller than viscosities expected in champagnes because of the broad variety of species other than water, CO<sub>2</sub>, and EtOH, contained in these beverages like glycerol, lactic and tartaric acids, and sugars [38].

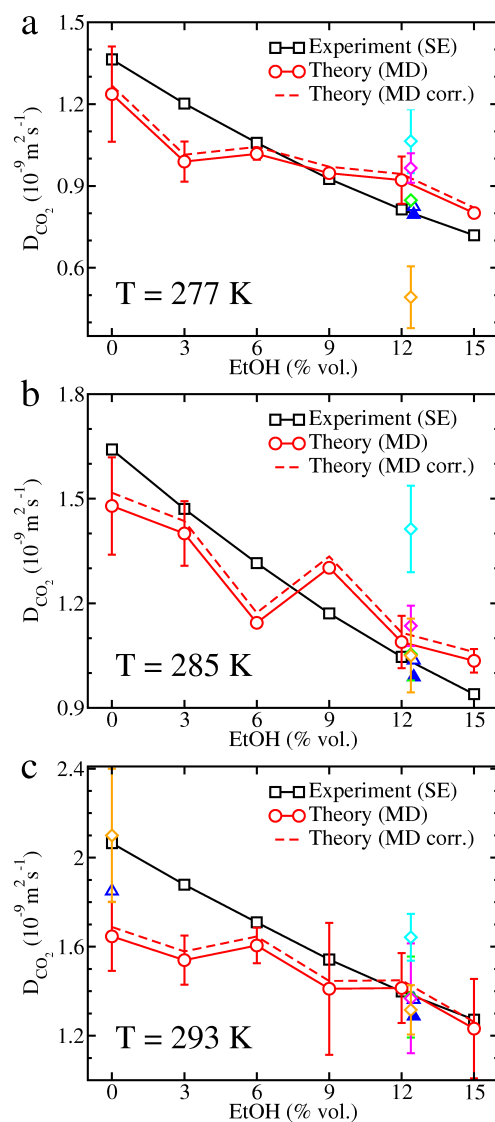


**Figure 2.** Experimental viscosities of hydroalcoholic solutions at  $T = 277$  K (black circles),  $T = 285$  K (red circles), and  $T = 293$  K (blue circles). Viscosities from the literature obtained for hydroalcoholic solutions (open squares) and brut-labeled champagnes (triangles) are also indicated [33]. Data on brut-labeled champagnes are derived from viscometry (open triangles) and an Arrhenius law (closed triangles) [33,39].

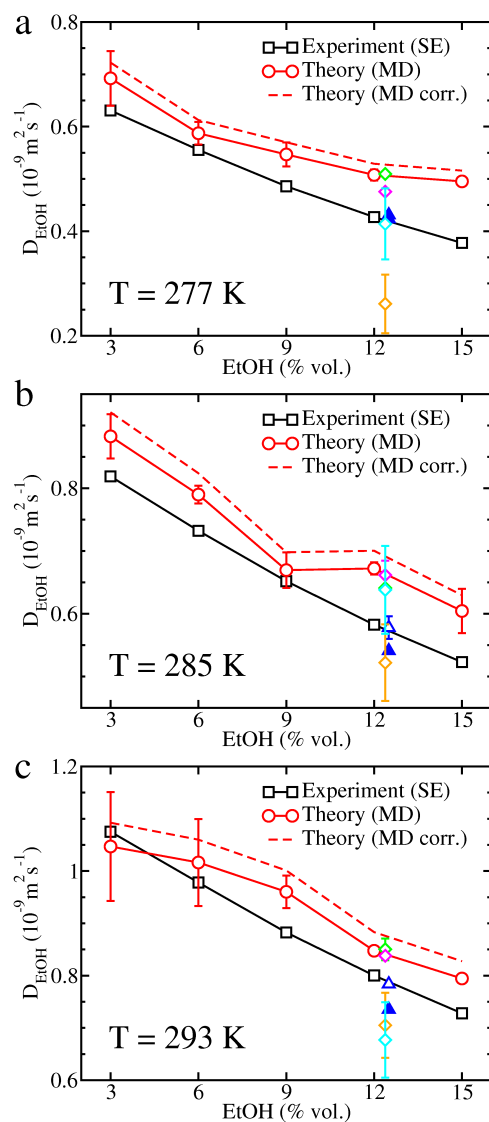
CO<sub>2</sub> diffusion coefficients derived from MD simulations and experimental viscosities determined by applying the Stokes-Einstein (SE) relation are reported in Figure 3. The agreement between theory and experiment is generally satisfactory at all temperatures and alcoholic degrees provided that statistical uncertainties are taken into account. Correcting theoretical diffusion coefficients for their possible system-size dependence only yields a slight increase of diffusion coefficients that does not alter the overall agreement with experimental data. Strikingly, the worst agreement is obtained at  $T = 293$  K and low concentrations of ethanol, whereas the OPC (Optimal Point Charge) water model reproduces accurately water self-diffusivity at such a temperature [40], a behavior that we checked in simulation boxes only filled with water molecules. However, it is worth noting that the CO<sub>2</sub> diffusion coefficient in fizzy water was found to be  $1.85 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [30] and previous MD simulations modeling CO<sub>2</sub> diffusion in SPC/E (Extended Simple Point Charge) water [41] lead to CO<sub>2</sub> diffusion coefficients of about  $2.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  with relatively large uncertainties: in het Panhuis et al. [42] and Perret et al. [32] respectively found values of  $(2.1 \pm 0.3) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $(2.11 \pm 0.14) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  when computing the MSD of diffusing CO<sub>2</sub> molecules, and, in het Panhuis et al. [42] obtained values of  $(2.1 \pm 0.08) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $(1.8 \pm 1.33) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  after calculating the velocity and force autocorrelation functions, respectively. Apart from the apparent deviation at low EtOH concentration that might be mitigated by enlarging the simulation box or averaging over several trajectories, several studies focused on CO<sub>2</sub> diffusion in brut-labeled champagnes. The experimental diffusion coefficients estimated in the present work are in very close agreement with previous <sup>13</sup>C NMR experiments performed in carbonated hydroalcoholic solutions respecting brut-labeled champagnes proportions [33], although we are aware that there might be a bias in this comparison because the hydrodynamic radii used to get our experimental diffusion coefficients were derived from the same NMR measurements. The most recent theoretical CO<sub>2</sub> diffusion coefficients obtained for these systems [34] are also in good agreement with our results unlike former results obtained with the TIP5P (Transferable Intermolecular Potential with 5 Points) and SPC/E water models [41,43] that sometimes significantly depart from the experimental curve.

Theoretical and experimental EtOH diffusion coefficients are illustrated in Figure 4. Experimental data remain in perfect agreement with former NMR measurements performed on carbonated hydroalcoholic solutions respecting brut-labeled champagnes proportions and EtOH diffusion coefficients in champagnes are once again lowered due to the multicomponent nature of these mixtures [33]. In contrast, theoretical results overestimate slightly experimental data and correcting EtOH diffusion coefficients for system-size dependence due to periodic boundary conditions degrades even more the agreement with experiments. These theoretical results are, however, in agreement with recent MD simulations carried out on carbonated hydroalcoholic mixture with an EtOH concentration of ~12.4% vol. [34] and water molecules described by the TIP4P/2005 (Transferable Intermolecular Potential with 4 Points/2005) [44] and OPC models [40]. No clear trend emerge from former results of MD simulations achieved by using the SPC/E and TIP5P water models since they can underestimate, overestimate or even be in good agreement with experiments depending on temperature.

Finally, theoretical densities only overestimate experimental values by 1 to 4 kg m<sup>-3</sup> at all temperatures and EtOH concentrations (see Tables S1 and S2 of the Supplementary Materials). The high quality of these theoretical densities contrasts with conclusions brought in a recent publication [34] where theoretical densities obtained with the OPC water model were found to underestimate experimental ones by ~6 kg m<sup>-3</sup> at temperatures ranging from 277 K to 293K and an EtOH concentration of 12.4% [33]. This discrepancy comes from the use of different benchmark experimental densities, the set of measurements considered in the present work being of higher quality. Indeed, former experimental densities obtained for hydroalcoholic solutions extended from 990 kg m<sup>-3</sup> to 993 kg m<sup>-3</sup>, namely about 8 kg m<sup>-3</sup> above the expected values.



**Figure 3.** Experimental and theoretical CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in carbonated hydroalcoholic solutions at (a)  $T = 277 \text{ K}$ , (b)  $T = 285 \text{ K}$ , and (c)  $T = 293 \text{ K}$ . Experimental values (black squares) derived from the Stokes-Einstein (SE) relation and theoretical values deduced from molecular dynamics (MD) simulations (red circles) are reported together with theoretical diffusion coefficients corrected for system-size dependence (red dashed curve). Data from the literature are also indicated: MD simulations on carbonated hydroalcoholic solutions (ethanol (EtOH) at 12.4% vol.) where water is described by the OPC (Optimal Point Charge) model (green diamond) [34], TIP4P/2005 (Transferable Intermolecular Potential with 4 Points/2005) model (magenta diamond) [34], SPC/E (Extended Simple Point Charge) model (orange diamond) [33,42], and TIP5P (Transferable Intermolecular Potential with 5 Points) model (cyan diamond) [33]; <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (NMR) measurements on carbonated hydroalcoholic mixtures [33] or fizzy water [30] (blue open triangles) and brut-labeled Champagnes (blue closed triangles) [33].



**Figure 4.** Experimental and theoretical EtOH diffusion coefficients in carbonated hydroalcoholic solutions at (a)  $T = 277 \text{ K}$ , (b)  $T = 285 \text{ K}$ , and (c)  $T = 293 \text{ K}$ . The definition of symbols and colors is the same as in Figure 3.

### 3. Discussion

#### 3.1. Definitions of Hydrodynamic Radii

Experimental diffusion coefficients are determined by applying the Stokes-Einstein (SE) relation where the radii of CO<sub>2</sub> and EtOH are former estimates based on <sup>13</sup>C NMR measurements on carbonated hydroalcoholic solutions respecting brut-labeled champagnes concentrations [33]. Thus, it seems relevant to evaluate the sensitivity of experimental diffusion coefficients to the magnitude of these radii, all the more since variations in these diffusion coefficients may alter our conclusions when comparing with theoretical values extracted from MD simulations.

The SE relation is a mathematical formula primarily devised to evaluate the diffusion of a large spherical particle within a solvent composed of much smaller molecules where the Stokes' law applies [45]. However, this formula was proved useful in other contexts provided that an effective radius could be guessed for the diffusing particle. In particular, it was found well suited to evaluate the diffusion of CO<sub>2</sub> in multicomponent mixtures like champagnes [33,38,39]. Intuitively, we might approximate the hydrodynamic radius  $R$  of a species in a mixture as  $R = (3V/4\pi)^{1/3}$ , where  $V$  would be the volume occupied by the species in the mixture but such a definition might be involved to apply in multicomponent liquids. Conversely, several simple structural radii can be defined for a molecule, like the rms distance of its atoms to its center of mass ( $R_{rms}$ ) or its radius of gyration ( $R_{gyr}$ ). In our MD simulations devoted to carbonated hydroalcoholic mixtures, these structural radii do not change when varying the temperature or alcoholic degree because bonds are constrained. For CO<sub>2</sub>, we found  $R_{rms} \approx 0.94$  Å and  $R_{gyr} \approx 0.98$  Å, values alike those derived from other CO<sub>2</sub> models, like TraPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria) [46] or MSM-ZD [34,47], or from the CO<sub>2</sub> structure available in the NIST database [48], namely  $R_{rms} \approx 0.95$  Å and  $R_{gyr} \approx 0.99$  Å. For EtOH, we found  $R_{rms} \approx 1.58$  Å and  $R_{gyr} \approx 1.19$  Å in agreement with values deduced from the EtOH structure available in the NIST database, namely  $R_{rms} \approx 1.58$  Å and  $R_{gyr} \approx 1.18$  Å. These radii can also be compared with the NMR-based radii used to determine the experimental diffusion coefficients, namely  $R_{CO_2} = 0.95 - 1.05$  Å and  $R_{EtOH} = 1.80 - 1.88$  Å at temperatures ranging from 277 K to 293 K and EtOH concentrations of  $\sim 12.5\%$  vol. [33]. Both structural radii  $R_{rms}$  and  $R_{gyr}$  provide a proper estimate of the NMR-based radii for CO<sub>2</sub> but they underestimate strongly the experimental values for EtOH and replacing the NMR-based radii by  $R_{rms}$  or  $R_{gyr}$  to plot experimental data reported in Figures 3 and 4 can have an influence on the comparisons between theory and experiment.

We have previously noticed that, apart from some intriguing deviation at  $T = 293$  K and low EtOH concentrations, theoretical and experimental CO<sub>2</sub> diffusion coefficients were in good agreement with each other. Moreover, replacing the NMR-based radii by the CO<sub>2</sub> rms radius or radius of gyration to calculate the experimental CO<sub>2</sub> diffusion coefficients would not significantly alter this conclusion since the deviation between all these radii does not exceed 10%. Experimental diffusion coefficients would be somewhat lower at  $T = 277$  K with  $R_{gyr}$  and higher at  $T = 285$  K and  $T = 293$  K in both cases which would degrade the agreement at low EtOH concentrations but improve it at the three highest EtOH concentrations at  $T = 285$  K (see Figure S1 of the Supplementary Materials). In contrast, both structural definitions of radii underestimate the experimental radius for EtOH, the discrepancy growing to  $\sim 14$ – $17\%$  for  $R_{rms}$  and  $51$ – $55\%$  for  $R_{gyr}$ . Replacing the NMR-based radii by  $R_{rms}$  to determine the experimental EtOH diffusion coefficients would improve the agreement at  $T = 277$  K but theoretical EtOH diffusion coefficients would tend to underestimate slightly experimental values and using  $R_{gyr}$  instead of  $R_{rms}$  would increase even more this underestimation (see Figure S2 of the Supplementary Materials). Moreover, the experimental EtOH diffusion coefficients would then differ from NMR data. Obviously, no structural definition is perfectly suited to model non-spherical molecules like CO<sub>2</sub> or EtOH, and we can at most expect that the volume occupied by the molecule is fairly reproduced. However, in absence of exhaustive tables of experimental radii,  $R_{rms}$  appears to be a more accurate definition for the effective radius to be used in the SE relation than  $R_{gyr}$  as pointed out in a previous work [34]. This comes from the mass-weighting of atomic positions in the definition of the radius of gyration that gives, for instance, too much weight to the central carbon atoms at the expense of the peripheral hydrogen atoms in the case of EtOH.

The most appropriate way to unravel the mystery behind the partial disagreement between theory and experiment would probably be to compare our experimental results with NMR data on carbonated hydroalcoholic solutions at several temperatures and alcoholic degrees, data that are unfortunately unavailable to the best of our knowledge. This would enable us to evaluate the accuracy of former NMR-based radii in predicting the diffusion

coefficients of CO<sub>2</sub> and EtOH at several ethanol concentrations and temperatures, then getting more accurate results to compare with realistic alcoholic sparkling beverages.

### 3.2. Possible Improvements of the Theoretical Approach

Beside the question on the definition of an optimal hydrodynamic radius representative of non-spherical molecules in carbonated hydroalcoholic beverages, the quality of theoretical results derived from MD simulations might also be improved by averaging the statistical data over additional molecules or longer times, employing a more sophisticated approach to evaluate diffusion coefficients, or optimizing the parameters of the molecular models. Although increasing the system size and simulation time could mechanically improve the accuracy of diffusion coefficients, at the expense of additional computational cost, we do not expect significant improvements of the results because equilibrium was reached after 20 ns, statistical uncertainties and corrections for system-size dependence are already included in our calculations, and diffusion coefficients of CO<sub>2</sub>, the species less abundant for which averages should be the least accurate, are already of good quality when compared with experiments.

Maxwell-Stefan [49] or Fick [50] multicomponent diffusion coefficients could also be evaluated without assuming low concentrations of some species in the mixture, as done by Garcia-Ratés et al. to describe CO<sub>2</sub> diffusion in brines [51], although this approach is best suited for high concentrations of solutes. As an example, Garcia-Ratés et al. performed MD simulations in boxes containing ~3000 water molecules, up to 120 CO<sub>2</sub> molecules and 216 monatomic ions (Na<sup>+</sup> or Cl<sup>−</sup>). Our simulations contain  $4 \times 10^4$  water molecules, 200 CO<sub>2</sub> molecules, and up to 2199 EtOH molecules, which suggests that CO<sub>2</sub> can probably be considered as traces in the mixture, but this assumption is more questionable for EtOH when its abundance reaches several thousands of molecules. It is, however, worth noting that the worse agreements with experiments occurs at low ethanol levels rather than high ones (see Figure 4) which would suggest that our approach to evaluate EtOH diffusion coefficient is not the main source of discrepancy, even at the higher EtOH concentrations. The accuracy of our theoretical method should, therefore, mainly rely on the efficiency of the molecular models.

In a recent study, Ahmed Khairreh et al. have analyzed the effect of six water models and three CO<sub>2</sub> models, by constraining bonds or leaving them free, on CO<sub>2</sub> diffusion in carbonated hydroalcoholic mixtures respecting brut-labeled champagne proportions as a function of temperature [34]. CO<sub>2</sub> diffusion coefficients were derived from MSDs and the integration of velocity autocorrelation functions. They concluded that the most accurate CO<sub>2</sub> diffusion coefficients were obtained for the OPC water model, and to a lesser extent the TIP4P/2005 water model, with little influence of the CO<sub>2</sub> model in use. By following the same approach we confirmed the quality of CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in carbonated hydroalcoholic mixtures, especially at EtOH concentrations in between 6 and 15% vol. (see Figure 3). However, Ahmed Khairreh et al. only considered the OPLS-aa (Optimized Potentials for Liquid Simulations-all atom) force field to parameterize EtOH and testing other force fields, like CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) [52], might improve EtOH diffusion coefficients. In particular, studies using CHARMM had been undertaken on brut-labeled champagnes with the SPC/E and TIP5P water models [32,33]. Although the TIP5P model yielded an overestimation of the CO<sub>2</sub> diffusion coefficients, these coefficients were properly described at the higher temperatures ( $T \gtrsim 285$  K) with the SPC/E model. Conversely, the TIP5P water model lead somewhat better agreement with experimental EtOH diffusion coefficients than the SPC/E water model. Combining the CHARMM force field with the OPC water model and the EPM2 CO<sub>2</sub> model might be an opening of the present work, although we must note that OPLS-aa should be a choice force field to describe EtOH since this molecule is natively parameterized in OPLS-aa.

It is also worth noting that molecular mechanics is probably more suited to reproduce the properties of rigid nonpolar CO<sub>2</sub> molecules than the properties of the more flexible

EtOH molecules, which would be better modeled by quantum-mechanical approaches. At the molecular mechanics level of accuracy, Perret et al. [32] estimated the number of hydrogen bonds (H bonds) in carbonated hydroalcoholic solutions representative of brut-labeled champagnes by assuming a H bond is formed between a hydrogen atom and an oxygen atom if the O<sub>d</sub>-O<sub>a</sub> distance between the donor oxygen atom O<sub>d</sub> and the acceptor oxygen atom O<sub>a</sub> remains below 0.35 nm and the H-O<sub>d</sub>-O<sub>a</sub> angle does not exceed 35°, as advocated by Chandler [53]. From this definition of H bonds, they found that EtOH created roughly fifty times more H bonds than CO<sub>2</sub> when water molecules were described by the SPC/E and TIP5P models. This result, later confirmed by Lv et al. [54], contributed to account for the smallness of EtOH diffusion coefficients compared with CO<sub>2</sub> ones. Although it is hard to predict how an accurate description of the rotation of EtOH methyl groups would precisely alter the number of H bonds involving EtOH molecules, we may expect an increase of this number. In such a case, the mobility of these molecules, and subsequently the values of their diffusion coefficients, might decrease which should improve the agreement with experiments.

#### 4. Conclusions

The analysis of transport phenomena in sparkling beverages, among which CO<sub>2</sub> and EtOH diffusions occupy a choice position, is essential to better comprehend the mechanisms behind the formation and growth of CO<sub>2</sub> bubbles and the release of organoleptic compounds at the free surface of the liquid. In the present study, MD simulations carried out on carbonated hydroalcoholic mixtures at three temperatures and six alcoholic degrees were proved useful to predict CO<sub>2</sub> diffusion coefficients, whereas EtOH diffusion coefficients seemed somewhat overestimated. Disagreements with experiments are mainly attributed to limitations of the molecular models, especially that of EtOH, although an increase of the statistics and improvements of the method to evaluate diffusion coefficients might also influence the results. However, this conclusion was drawn on the basis of experimental diffusion coefficients derived from the Stokes-Einstein relation. The values of these diffusion coefficients, therefore, depend on the accuracy of viscosity measurements and on the definition of the effective radii used for the diffusing species (CO<sub>2</sub> and EtOH here). This observation made us assert that accurate <sup>13</sup>C NMR measurements at several temperatures and alcoholic degrees would be recommended to confirm the quality of experimental diffusion coefficients reported in our study and, equivalently, ensure the suitability of the molecular radii inserted in the SE relation to get them.

Despite possible inaccuracies from both the experimental and theoretical sides, this comprehensive investigation of the influence of the alcoholic degree on CO<sub>2</sub> and EtOH diffusion at several temperatures, together with a recent work focused on the effect of water and CO<sub>2</sub> models on CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in carbonated hydroalcoholic solutions respecting brut-labeled champagnes proportions [34], open new avenues for theoretical studies on sparkling beverages. First of all, they can serve as reference data to evaluate the influence of other species, like sugars, on CO<sub>2</sub> diffusion. As an example, champagnes are mainly composed of water, CO<sub>2</sub>, and EtOH but a more sophisticated model would include glycerol, tartaric and lactic acids, and various amounts of sugar [38] to evaluate how the degassing of CO<sub>2</sub> is influenced by the concentration of sugar. CO<sub>2</sub> bubbles, whose size depends on gas exchanges at the interface between the bubble and bulk champagne, are also known to take organoleptic compounds with them during their ascent to the free surface of the liquid, and their subsequent explosion releases a cloud of droplets with a composition slightly different from the bulk one [12]. Nanometer-sized hydroalcoholic droplets could be first designed to tackle the evaporation dynamics of small droplets and compare the corresponding results with available experimental data [13], before making the droplet bigger and its composition closer to that of aerosols representative of sparkling wines. Finally, a proper molecular modeling of sparkling beverages is needed to investigate the diffusion of CO<sub>2</sub> through the walls of cellulose fibers, nucleation sites responsible for the formation of CO<sub>2</sub> bubbles [55]. The present work is, therefore, an additional brick laid

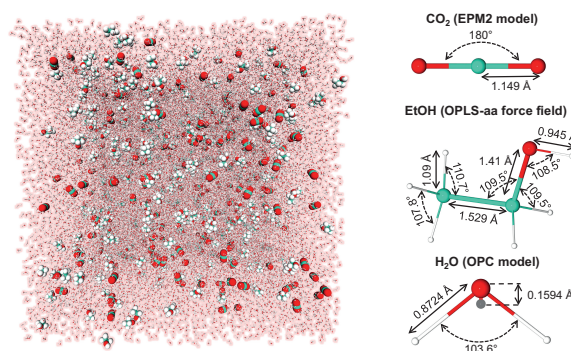


to better understand the influence of molecular models on CO<sub>2</sub> and EtOH diffusion in sparkling beverages that calls for future theoretical studies in this field of research.

## 5. Materials and Methods

### 5.1. Molecular Dynamics Simulations

A total of 18 MD simulations were carried out with the open-source massively parallel GROMACS software (2018 versions) [56–59] on carbonated hydroalcoholic solutions at six ethanol (EtOH) concentrations and three temperatures relevant for sparkling alcoholic beverage applications, namely 277 K (fridge temperature), 285 K (cellar temperature), and 293 K (ambient temperature). A cubic box, containing  $4 \times 10^4$  water molecules described by the OPC (Optimal Point Charge) 4-point rigid water model [40], 200 CO<sub>2</sub> molecules described by the popular EPM2 (Elementary Physical Model 2) model [60], and a variable number  $N$  of EtOH molecules described by the OPLS-aa (Optimized Potentials for Liquid Simulations-all atom) force field [61] was built with periodic boundary conditions imposed in the three spatial directions, as illustrated in Figure 5.



**Figure 5.** Example of simulation box containing  $4 \times 10^4$  H<sub>2</sub>O, 200 CO<sub>2</sub> and 385 EtOH (3% vol.). Bond distances and angles of the three molecules used in our model are indicated on the right panel. Pictures were generated with the VMD (Visual Molecular Dynamics) and Protein Imager softwares [62,63].

An alike simulation box has been recently employed by Ahmed Khairh et al. to investigate CO<sub>2</sub> diffusion in brut-labeled champagnes (alcoholic degree of ~12.4% vol.) as a function of temperature [34].  $N$  is calculated for water and EtOH properties at  $T = 285$  K, temperature at which wines undergo their second fermentation.

$$N = N_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\rho_{\text{EtOH}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} (r - 1) M_{\text{EtOH}}}, \quad (2)$$

where  $N_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \times 10^4$ ,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 999.49 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{EtOH}} = 796.06 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $M_i$  is the molar mass of species  $i$ , and  $r = V_{\text{tot}}/V$  is the ratio between the total volume of the mixture and that occupied by EtOH. Table 1 reports the values of  $N$  for alcoholic degrees ranging from 0 to 15% vol. by steps of 3% vol. Lennard-Jones and van der Waals interactions are truncated at a distance of 1.5 nm, a smooth particle-mesh Ewald (SPME) summation technique is applied to handle long-range electrostatic interactions [64–66], and bonds are constrained during the simulations. The whole range of temperatures and EtOH abundances spanned during our simulations only yield a 5% increase of the box side length  $L$  from ~10.6 nm to ~11.2 nm.



**Table 1.** Number of EtOH molecules (*N*) in simulation boxes composed of  $4 \times 10^4$  water molecules and 200 CO<sub>2</sub> molecules for EtOH levels ranging from 0 to 15% vol. *N* values are computed at a reference temperature of 285 K.

| EtOH (% vol.) | 0 | 3   | 6   | 9    | 12   | 15   |
|---------------|---|-----|-----|------|------|------|
| <i>N</i>      | 0 | 385 | 795 | 1232 | 1699 | 2199 |

For each MD simulation, the system is first equilibrated for 1 ns in the *NVT* ensemble by fixing the appropriate temperature and density. A subsequent 19-ns equilibration run is performed in the *NPT* ensemble at a pressure of 1 bar and followed by a 10-ns production run devoted to the storage of statistical data, atomic positions, and velocities every 1 ps. Temperature is controlled by applying a Nosé-Hoover thermostat with a time constant of 0.5 ps [67,68] and pressure is maintained by a Parinello-Rahman barostat with a time constant of 0.2 ps [69]. Carbonated hydroalcoholic solutions being mainly composed of water, their isothermal compressibility is taken as that of pure water, namely  $\kappa(277\text{ K}) = 4.95 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ ,  $\kappa(285\text{ K}) = 4.73 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ , and  $\kappa(293\text{ K}) = 4.59 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$  [34,70,71].

### 5.2. Theoretical Diffusion Coefficients

Carbonated hydroalcoholic solutions, and more generally sparkling beverages, are multicomponent systems and the diffusion coefficients of solvated species should be evaluated by solving the generalized Fick equations [50,72] or alike systems of equations based on Maxwell-Stefan or Onsager theories [49,73,74]. However, recent works on brut-labeled champagnes have shown that the properties of these mixtures (e.g., water representing 95% of the quantity of matter, homogeneity and isotropy of the liquid on average, no chemical reaction on short time scales) make them properly modeled by a Fick's law very similar to that specific to simple fluids or binary liquids [32]. The probability density of diffusing species is, therefore, gaussian and the diffusion coefficients *D* of CO<sub>2</sub> and EtOH can be estimated by computing their mean-squared displacement (MSD) since  $MSD(t) = \langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = 6Dt$  at long times. Each MSD is averaged over the number of diffusing molecules (i.e., 200 for CO<sub>2</sub> and up to 2199 for EtOH) and  $10^4$  time origins representative of our data storage frequency [32]. However, it is worth noting that diffusion coefficients computed from MD simulations with stick periodic boundary conditions should be corrected because the results can depend on the system size as pointed out by Yeh and Hummer [75]. Typical corrections depend on the viscosity of the liquid ( $\eta$ ) but, by applying the SE relation, we can find a formula for the corrected diffusion coefficient (*D*<sub>0</sub>) that only depends on the original diffusion coefficient (*D*<sub>PBC</sub>), the simulation box side length (*L*), and the hydrodynamic radius of the species (*R*).

$$D_0 = D_{PBC} + \frac{\xi k_B T}{6\pi\eta L} \approx D_{PBC} \left( 1 - \frac{\xi R}{L} \right)^{-1}, \quad (3)$$

where *k<sub>B</sub>* is the Boltzmann constant, *T* is the temperature, and  $\xi = 2.837297$  is a constant [75]. Moreover, comparisons with <sup>13</sup>C NMR spectroscopic measurements carried out on carbonated hydroalcoholic solutions respecting brut-labeled champagnes proportions have shown that the dynamic viscosity of these mixtures could be properly predicted by replacing the hydrodynamic radius by the root-mean-square (rms) atomic distance of a diffusing species like CO<sub>2</sub> or EtOH [33,34]. The same definition of *R*, easily extracted from MD simulations, is, therefore, chosen in the present work to calculate the corrections brought to theoretical CO<sub>2</sub> and EtOH diffusion coefficients.

### 5.3. Viscometry and Experimental Diffusion Coefficients

A rolling ball viscometer, Lovis 2000 M/ME (Anton Paar, Austria), was used to determine the dynamic viscosity of hydroalcoholic solutions (with alcoholic degrees ranging from 0 to 15% vol.). This equipment measures the rolling time of a ball through liquids

according to Høepler's falling ball principle [76]. The samples were measured with a steel ball and a 1.59 mm diameter capillary (0.3–90 mPa · s), at three temperatures:  $T = 277$  K, 285 K, and 293 K. The repeatability in the viscosity measurement is up to 0.1%, and its reproducibility is up to 0.5%, according to the manufacturer [76]. The required values of density for each hydroalcoholic solution were obtained from the literature [77].

Experimental CO<sub>2</sub> and EtOH diffusion coefficients are derived from viscosity measurements by applying the SE relation

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R'} \quad (4)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the temperature (in K),  $\eta$  is the viscosity (in Pa · s), and  $R$  is the hydrodynamic radius of the species under consideration (in m). To the best of our knowledge, there is no extensive data set in the literature on CO<sub>2</sub> and EtOH hydrodynamic radii as a function of temperature and alcoholic degree. However, these hydrodynamic radii have been evaluated as a function of temperature for carbonated hydroalcoholic mixtures with a concentration of ethanol representative of brut-labeled champagnes [33]. They were derived from Equation (4) by using diffusion coefficients determined from <sup>13</sup>C NMR measurements and viscosities measured with a similar experimental setup as in the present study. For carbon dioxide, hydrodynamic radii were  $R_{\text{CO}_2}(277 \text{ K}) = 0.95 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{CO}_2}(285 \text{ K}) = 1.03 \text{ \AA}$ , and  $R_{\text{CO}_2}(293 \text{ K}) = 1.03 \text{ \AA}$ . For ethanol, they were  $R_{\text{EtOH}}(277 \text{ K}) = 1.81 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{EtOH}}(285 \text{ K}) = 1.85 \text{ \AA}$ , and  $R_{\text{EtOH}}(293 \text{ K}) = 1.80 \text{ \AA}$ . These experimental hydrodynamic radii will be used as reference values to evaluate experimental CO<sub>2</sub> and EtOH diffusion coefficients at all alcoholic degrees and compared with theoretical radii extracted from MD simulations.

**Supplementary Materials:** The following are available online, Table S1: Experimental densities ( $\rho_{\text{exp}}$ ) and viscosities ( $\eta_{\text{exp}}$ ) of hydroalcoholic mixtures at three temperatures and six alcoholic degrees, and corresponding CO<sub>2</sub> and EtOH diffusion coefficients ( $D_{\text{CO}_2}^{\text{exp}}$  and  $D_{\text{EtOH}}^{\text{exp}}$ ) derived from the Stokes-Einstein relation and NMR-based radii, Table S2: Average pressures ( $\langle P \rangle$ ) and densities ( $\rho$ ) derived from MD simulations, as well as diffusion coefficients of species  $i$  deduced from MSDs ( $D_i$ ) and diffusion coefficients corrected for size-system dependence ( $D_i^0$ ) at three temperatures and six alcoholic degrees, Figure S1: Experimental and theoretical CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in carbonated hydroalcoholic solutions at three temperatures and six alcoholic degrees (influence of  $R_{\text{rms}}$  and  $R_{\text{gyr}}$  on the results), Figure S2: Experimental and theoretical EtOH diffusion coefficients in carbonated hydroalcoholic solutions at three temperatures and six alcoholic degrees (influence of  $R_{\text{rms}}$  and  $R_{\text{gyr}}$  on the results).

**Author Contributions:** Conceptualization, D.A.B. and G.L.-B.; methodology, C.C., D.A.B., and G.L.-B.; validation, D.A.B., G.L.-B., and M.A.; formal analysis, D.A.B. and M.A.K.; investigation D.A.B., M.A., and M.A.K.; resources: C.C., D.A.B., and G.L.-B.; data curation, D.A.B., M.A., and M.A.K.; writing—original draft preparation, C.C., D.A.B., and G.L.-B.; writing—review and editing, D.A.B. and G.L.-B.; visualization, D.A.B., G.L.-B., and M.A.K.; supervision, C.C., D.A.B., and G.L.-B.; project administration, C.C., D.A.B., and G.L.-B.; funding acquisition, C.C., D.A.B., and G.L.-B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research received no external funding.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** Some data presented in this study are available in the Supplementary Materials. The other data presented in this study are available on request from the corresponding authors. These data are not publicly available due to their storage on institutional data center facilities with i/o restrictions.

**Acknowledgments:** The CINES national supercomputer center (project numbers A0070710987 and A0090710987) and the regional computer center of Champagne-Ardenne (ROMEO) are warmly acknowledged for providing us with computer resources and technical support. M. A. K. is grateful to the “Grand Reims” and to the region Champagne-Ardenne for the allowance of his PhD grant.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

### Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

|            |                                                          |
|------------|----------------------------------------------------------|
| CHARMM     | Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics            |
| EPM2       | Elementary Physical Model 2                              |
| MD         | Molecular Dynamics                                       |
| MSD        | Mean-Squared Displacement                                |
| MSM-ZD     | Murthy, Singer, and McDonald—Zhang and Duan              |
| NIST       | National Institute of Standards and Technology           |
| NMR        | Nuclear Magnetic Resonance                               |
| OPC        | Optimal Point Charge                                     |
| OPLS-aa    | Optimized Potentials for Liquid Simulations-all atom     |
| RMS        | Root Mean Square                                         |
| SPC/E      | Extended Simple Point Charge                             |
| TIP4P/2005 | Transferable Intermolecular Potential with 4 Points/2005 |
| TIP5P      | Transferable Intermolecular Potential with 5 Points      |
| TraPPE     | Transferable Potentials for Phase Equilibria             |

### References

1. Steen, D.; Ashurst, P.R. *Carbonated Soft Drinks: Formulation and Manufacture*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2008; pp. 1–248.
2. Denny, M. *Froth! The Science of Beer*; The Johns Hopkins University Press: Baltimore, MD, USA, 2009.
3. Liger-Belair, G. *Uncorked: The Science of Champagne*; Princeton University Press: Princeton, NJ, USA, 2013.
4. Liger-Belair, G.; Carvajal-Pérez, D.; Cilindre, C.; Facque, J.; Brevot, M.; Litoux-Desrues, F.; Chaperon, V.; Geoffroy, R. Evidence for Moderate Losses of Dissolved CO<sub>2</sub> during Aging on Lees of a Champagne Prestige Cuvée. *J. Food Eng.* **2018**, *233*, 40–48. [[CrossRef](#)]
5. Viejo, C.G.; Torrico, D.D.; Dunshea, F.R.; Fuentes, S. Bubbles, Foam Formation, Stability and Consumer Perception of Carbonated Drinks: A Review of Current, New and Emerging Technologies for Rapid Assessment and Control. *Foods* **2019**, *8*, 596. [[CrossRef](#)]
6. Vega Martinez, P.; Enriquez, O.; Rodriguez-Rodriguez, J. Some Topics on the Physics of Bubble Dynamics in Beer. *Beverages* **2017**, *3*, 38. [[CrossRef](#)]
7. Smith, F.L.; Harvey, A.H. Avoid Common Pitfalls when Using Henry’s Law. *Chem. Eng. Prog.* **2007**, *103*, 33–39.
8. Shafer, N.E.; Zare, R.N. Through a Beer Glass Darkly. *Phys. Today* **1991**, *44*, 48–52. [[CrossRef](#)]
9. Liger-Belair, G. The Physics and Chemistry Behind the Bubbling Properties of Champagne and Sparkling Wines: A State-of-the-art Review. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 2788–2802. [[CrossRef](#)]
10. Zhang, Y.; Xu, Z. “Fizzics” of Bubble Growth in Beer and Champagne. *Elements* **2008**, *4*, 47–49. [[CrossRef](#)]
11. Liger-Belair, G. How Many Bubbles in Your Glass of Bubbly? *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 3156–3163. [[CrossRef](#)]
12. Liger-Belair, G.; Cilindre, C.; Gougeon, R.D.; Lucio, M.; Gebefügi, I.; Jandet, P.; Schmitt-Kopplin, P. Unraveling Different Chemical Fingerprints Between a Champagne Wine and its Aerosols. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 16545–16549. [[CrossRef](#)]
13. Ghabache, E.; Liger-Belair, G.; Antkowiak, A.; Séon, T. Evaporation of Droplets in a Champagne Wine Aerosol. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 25148. [[CrossRef](#)]
14. Séon, T.; Liger-Belair, G. Effervescence in Champagne and Sparkling Wines: From Bubble Bursting to Droplet Evaporation. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2017**, *226*, 117–156. [[CrossRef](#)]
15. Liger-Belair, G.; Bourget, M.; Villaume, S.; Jandet, P.; Pron, H.; Polidori, G. On the Losses of Dissolved CO<sub>2</sub> during Champagne Serving. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 8768–8775. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Liger-Belair, G.; Conreux, A.; Villaume, S.; Cilindre, C. Monitoring the Losses of Dissolved Carbon Dioxide from Laser-Etched Champagne Glasses. *Food Res. Int.* **2013**, *54*, 516–522. [[CrossRef](#)]
17. Liger-Belair, G. Modeling the Losses of Dissolved Carbon Dioxide from Laser-Etched Champagne Glasses. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 3724–3734. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Moriaux, A.L.; Vallon, R.; Parvitte, B.; Zéninari, V.; Liger-Belair, G.; Cilindre, C. Monitoring Gas-Phase CO<sub>2</sub> in the Headpace of Champagne Glasses Through Combined Diode Laser Spectrometry and Micro Gas Chromatography. *Food Chem.* **2018**, *264*, 255–262. [[CrossRef](#)]
19. Moriaux, A.L.; Vallon, R.; Lecasse, F.; Chauvin, N.; Parvitte, B.; Zéninari, V.; Liger-Belair, G.; Cilindre, C. How Does Gas-Phase CO<sub>2</sub> Evolve in the Headpace of Champagne Glasses? *J. Agric. Food Chem.* **2021**, *69*, 2262–2270. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

20. Chandrashekar, J.; Yarmolinsky, D.; von Buchholtz, L.; Oka, Y.; Sly, W.; Ryba, N.J.P.; Zuker, C.S. The Taste of Carbonation. *Science* **2009**, *326*, 443–445. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
21. Dunkel, A.; Hofmann, T. Carbonic Anhydrase IV Mediates the Fizz of Carbonated Beverages. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2975–2977. [\[CrossRef\]](#)
22. McMahon, K.M.; Culver, C.; Ross, C.F. The Production and Consumer Perception of Sparkling Wines of Different Carbonation Levels. *J. Wine Res.* **2017**, *28*, 123–134. [\[CrossRef\]](#)
23. Liger-Belair, G. Effervescence in Champagne and Sparkling Wines: From Grape Harvest to Bubble Rise. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2017**, *226*, 3–116. [\[CrossRef\]](#)
24. Lee, W.T.; McKechnie, J.S.; Devereux, M.G. Bubble nucleation in Stout Beers. *Phys. Rev. E* **2011**, *83*, 051609. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
25. Kuntzleman, T.S.; Johnson, R. Probing the Mechanism of Bubble Nucleation in and the Effect of Atmospheric Pressure on the Candy-Cola Soda Geyser. *J. Chem. Educ.* **2020**, *97*, 980–985. [\[CrossRef\]](#)
26. Kuntzleman, T.S.; Sturgis, A. Effect of Temperature in Experiments Involving Carbonated Beverages. *J. Chem. Educ.* **2020**, *97*, 4033–4038. [\[CrossRef\]](#)
27. Barker, G.S.; Jefferson, B.; Judd, S.J. The Control of Bubble Size in Carbonated Beverages. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 565–573. [\[CrossRef\]](#)
28. Liger-Belair, G.; Sternenberg, F.; Brunner, S.; Robillard, B.; Cilindre, C. Bubble Dynamics in Various Commercial Sparkling Bottled Waters. *J. Food Eng.* **2015**, *163*, 60–70. [\[CrossRef\]](#)
29. Liger-Belair, G. Carbon Dioxide in Bottled Carbonated Waters and Subsequent Bubble Nucleation under Standard Testing Condition. *J. Agric. Food Chem.* **2019**, *67*, 4560–4567. [\[CrossRef\]](#)
30. Liger-Belair, G.; Prost, E.; Parmentier, M.; Jeandet, P.; Nuzillard, J.M. Diffusion Coefficient of CO<sub>2</sub> Molecules as Determined by <sup>13</sup>C NMR in Various Carbonated Beverages. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 7560–7563. [\[CrossRef\]](#)
31. Cilindre, C.; Conreux, A.; Liger-Belair, G. Simultaneous Monitoring of Gaseous CO<sub>2</sub> and Ethanol Above Champagne Glasses via Micro Gas Chromatography (μGC). *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 7317–7323. [\[CrossRef\]](#)
32. Perret, A.; Bonhommeau, D.A.; Liger-Belair, G.; Cours, T.; Alijah, A. CO<sub>2</sub> Diffusion in Champagne Wines: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 1839–1847. [\[CrossRef\]](#)
33. Bonhommeau, D.A.; Perret, A.; Nuzillard, J.M.; Cilindre, C.; Cours, T.; Alijah, A.; Liger-Belair, G. Unveiling the Interplay Between Diffusing CO<sub>2</sub> and Ethanol Molecules in Champagne Wines by Classical Molecular Dynamics and <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 4232–4237. [\[CrossRef\]](#)
34. Ahmed Khairah, M.; Liger-Belair, G.; Bonhommeau, D.A. Toward in Silico Prediction of CO<sub>2</sub> Diffusion in Champagne Wines. *ACS Omega* **2021**, in press. [\[CrossRef\]](#)
35. Ageno, M.; Frontali, C. Viscosity Measurements of Alcohol-Water Mixtures and the Structure of Water. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1967**, *57*, 856–860. [\[CrossRef\]](#)
36. Song, S.; Peng, C. Viscosities of Binary and Ternary Mixtures of Water, Alcohol, Acetone, and Hexane. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2008**, *29*, 1367–1372. [\[CrossRef\]](#)
37. Paxman, R.; Stinson, J.; Dejjardin, A.; McKendry, R.A.; Hoogenboom, B.W. Using Micromechanical Resonators to Measure Rheological Properties and Alcohol Content of Model Solutions and Commercial Beverages. *Sensors* **2012**, *12*, 6497–6507. [\[CrossRef\]](#)
38. Liger-Belair, G.; Polidori, G.; Jeandet, P. Recent Advances in the Science of Champagne Bubbles. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2490–2511. [\[CrossRef\]](#)
39. Liger-Belair, G. The Physics Behind the Fizz in Champagne and Sparkling Wines. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2012**, *201*, 1–88. [\[CrossRef\]](#)
40. Izadi, S.; Anandakrishnan, R.; Onufriev, A.V. Building Water Models: A Different Approach. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3863–3871. [\[CrossRef\]](#)
41. Berendsen, H.J.C.; Grigera, J.R.; Straatsma, T.P. The Missing Term In Effective Pair Potentials. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269–6271. [\[CrossRef\]](#)
42. In het Panhuis, M.; Patterson, C.H.; Lynden-Bell, R.M. A Molecular Dynamics Study of Carbon Dioxide in Water: Diffusion, Structure and Thermodynamics. *Mol. Phys.* **1998**, *94*, 963–972. [\[CrossRef\]](#)
43. Mahoney, M.W.; Jorgensen, W.L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8910–8922. [\[CrossRef\]](#)
44. Abascal, J.L.F.; Vega, C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 234505. [\[CrossRef\]](#)
45. Einstein, A. The Motion of Elements Suspended in Static Liquids as Claimed in the Molecular Kinetic Theory of Heat. *Ann. Phys.-Berl.* **1905**, *17*, 549–560. [\[CrossRef\]](#)
46. Potoff, J.J.; Siepmann, J.I. Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen. *AIChE J.* **2001**, *47*, 1676–1682. [\[CrossRef\]](#)
47. Zhang, Z.; Duan, Z. An optimized molecular potential for carbon dioxide. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 214507. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
48. CO<sub>2</sub> and EtOH Structures in Cartesian Coordinates Extracted from the NIST. Available online: <https://cccbdb.nist.gov/exp1x.asp> (accessed on 9 March 2021).

49. Stefan, J. Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasgemengen. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **1871**, *63*, 63–124.
50. Fick, A. On Liquid Diffusion. *Philos. Mag* **1855**, *10*, 30–39. [\[CrossRef\]](#)
51. Garcia-Ratés, M.; de Hemptinne, J.C.; Avalos, J.B.; Nieto-Draghi, C. Molecular Modeling of Diffusion Coefficient and Ionic Conductivity of CO<sub>2</sub> in Aqueous Ionic Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2787–2800. [\[CrossRef\]](#)
52. Bjelkmar, P.; Larsson, P.; Cuendet, M.A.; Hess, B.; Lindahl, E. Implementation of the CHARMM Force Field in GROMACS: Analysis of Protein Stability Effects from Correction Maps, Virtual Interaction Sites, and Water Models. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 459–466. [\[CrossRef\]](#)
53. Chandler, D. Interfaces and the Driving Force of Hydrophobic Assembly. *Nature* **2005**, *437*, 640–647. [\[CrossRef\]](#)
54. Lv, J.; Ren, K.; Chen, Y. CO<sub>2</sub> Diffusion in Various Carbonated Beverages: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 1655–1661. [\[CrossRef\]](#)
55. Liger-Belair, G.; Topgaard, D.; Voisin, C.; Jeandet, P. Is the Wall of a Cellulose Fiber Saturated with Liquid Whether or Not Permeable with CO<sub>2</sub> Dissolved Molecules? Application to Bubble Nucleation in Champagne Wines. *Langmuir* **2004**, *20*, 4132–4138. [\[CrossRef\]](#)
56. Berendsen, H.; van der Spoel, D.; van Drunen, R. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comput. Phys. Commun.* **1995**, *91*, 43–56. [\[CrossRef\]](#)
57. Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J. Chem. Theor. Comput.* **2008**, *4*, 435–447. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
58. Pronk, S.; Páll, S.; Schulz, R.; Larsson, P.; Bjelkmar, P.; Apostolov, R.; Shirts, M.R.; Smith, J.C.; Kasson, P.M.; van der Spoel, D.; et al. GROMACS 4.5: A high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit. *Bioinformatics* **2013**, *29*, 845–854. [\[CrossRef\]](#)
59. Abraham, M.J.; Murtolad, T.; Schulz, R.; Páll, S.; Smith, J.C.; Hess, B.; Lindahl, E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX* **2015**, *1*, 19–25. [\[CrossRef\]](#)
60. Harris, J.G.; Yung, K.H. Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12021–12024. [\[CrossRef\]](#)
61. Jorgensen, W.L.; Maxwell, D.S.; Tirado-Rives, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225–11236. [\[CrossRef\]](#)
62. Humphrey, W. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33–38. [\[CrossRef\]](#)
63. Tomasello, G.; Armenia, I.; Molla, G. The Protein Imager: A full-featured online molecular viewer interface with server-side HQ-rendering capabilities. *Bioinformatics* **2020**, *36*, 2909–2911. [\[CrossRef\]](#)
64. Luty, B.A.; Davis, M.E.; Tironi, I.G.; Gunsteren, W.F.V. A Comparison of Particle-Particle, Particle-Mesh and Ewald Methods for Calculating Electrostatic Interactions in Periodic Molecular Systems. *Mol. Simul.* **1994**, *14*, 11–20. [\[CrossRef\]](#)
65. Toukmaji, A.Y.; John A. Board, J. Ewald summation techniques in perspective: A survey. *Comput. Phys. Commun.* **1996**, *95*, 73–92. [\[CrossRef\]](#)
66. Abraham, M.J.; Gready, J.E. Optimization of parameters for molecular dynamics simulation using smooth particle-mesh Ewald in GROMACS 4.5. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 2031–2040. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
67. Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.* **1984**, *52*, 255–268. [\[CrossRef\]](#)
68. Hoover, W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695–1697. [\[CrossRef\]](#)
69. Parrinello, M. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 7182. [\[CrossRef\]](#)
70. Vedamuthu, M.; Singh, S.; Robinson, G.W. Properties of Liquid Water: Origin of the Density Anomalies. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2222–2230. [\[CrossRef\]](#)
71. Vedamuthu, M.; Singh, S.; Robinson, G.W. Properties of Liquid Water. 4. The Isothermal Compressibility Minimum near 50 °C. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9263–9267. [\[CrossRef\]](#)
72. Taylor, R. *Multicomponent Mass Transfer*; Wiley Series in Chemical Engineering; Wiley: New York, NY, USA, 1993.
73. Maxwell, J.C. *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*; W. D. Niven: New York, NY, USA, 1952.
74. Onsager, L. Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 405–426. [\[CrossRef\]](#)
75. Yeh, I.C.; Hummer, G. System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15873–15879. [\[CrossRef\]](#)
76. Anton Paar: Rolling-Ball Viscometer Lovis 2000 M/ME. Available online: <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/rolling-ball-viscometer-lovis-2000-mme/> (accessed on 13 November 2020).
77. Compendium of International Analysis of Methods—OIV, OIV-MA-AS312-02: R2009. Alcoholic Strength by Volume (Table of Apparent Densities of Ethanol-Water Mixtures). 2009. Available online: <https://www.oiv.int/public/medias/2491/oiv-ma-as312-02.pdf> (accessed on 13 November 2020).

### 5.2.1 Informations complémentaires de l'article 2

## **Unveiling Carbon Dioxide and Ethanol Diffusion in Carbonated Water-Ethanol Mixtures by Molecular Dynamics Simulations (supplementary materials)**

Mohamed Ahmed Khaireh, Marie Angot, Clara Cilindre, Gérard Liger-Belair,\* and

David A. Bonhommeau\*

*Université de Reims Champagne Ardenne, CNRS, GSMA UMR 7331, 51097 Reims, France.*

E-mail: gerard.liger-belair@univ-reims.fr; david.bonhommeau@univ-reims.fr

Fax: +033 (0)326 913147

---

\*To whom correspondence should be addressed

**Table S1:** Experimental densities ( $\rho_{exp}$ ) and viscosities ( $\eta_{exp}$ ) of hydroalcoholic mixtures at three temperatures and six alcoholic degrees, and corresponding CO<sub>2</sub> and EtOH diffusion coefficients ( $D_{CO_2}^{exp}$  and  $D_{EtOH}^{exp}$ ) derived from the Stokes-Einstein relation and NMR-based radii.

| $T$<br>(K) | EtOH<br>(% vol.) | $\rho_{exp}$<br>(kg m <sup>-3</sup> ) | $\eta_{exp}$<br>( $\times 10^{-3}$ Pa · s) | $D_{CO_2}^{exp}$<br>( $\times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | $D_{EtOH}^{exp}$<br>( $\times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|------------|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 277        | 0                | 999.57                                | 1.566 ± 0.008                              | 1.36 ± 0.01                                                             | —                                                                       |
|            | 3                | 995.19                                | 1.777 ± 0.009                              | 1.20 ± 0.01                                                             | 0.63 ± 0.01                                                             |
|            | 6                | 991.27                                | 2.018 ± 0.011                              | 1.06 ± 0.01                                                             | 0.56 ± 0.01                                                             |
|            | 9                | 987.75                                | 2.307 ± 0.012                              | 0.93 ± 0.01                                                             | 0.49 ± 0.01                                                             |
|            | 12               | 984.63                                | 2.625 ± 0.014                              | 0.81 ± 0.01                                                             | 0.43 ± 0.01                                                             |
|            | 15               | 981.83                                | 2.970 ± 0.015                              | 0.72 ± 0.01                                                             | 0.38 ± 0.01                                                             |
| 285        | 0                | 999.29                                | 1.235 ± 0.007                              | 1.64 ± 0.01                                                             | —                                                                       |
|            | 3                | 994.90                                | 1.378 ± 0.007                              | 1.47 ± 0.01                                                             | 0.82 ± 0.01                                                             |
|            | 6                | 990.90                                | 1.541 ± 0.008                              | 1.32 ± 0.01                                                             | 0.73 ± 0.01                                                             |
|            | 9                | 987.24                                | 1.731 ± 0.009                              | 1.17 ± 0.01                                                             | 0.65 ± 0.01                                                             |
|            | 12               | 983.88                                | 1.937 ± 0.010                              | 1.05 ± 0.01                                                             | 0.58 ± 0.01                                                             |
|            | 15               | 980.77                                | 2.158 ± 0.011                              | 0.94 ± 0.01                                                             | 0.52 ± 0.01                                                             |
| 293        | 0                | 998.20                                | 1.009 ± 0.006                              | 2.07 ± 0.02                                                             | —                                                                       |
|            | 3                | 993.81                                | 1.109 ± 0.006                              | 1.88 ± 0.01                                                             | 1.08 ± 0.01                                                             |
|            | 6                | 989.73                                | 1.219 ± 0.007                              | 1.71 ± 0.01                                                             | 0.98 ± 0.01                                                             |
|            | 9                | 985.92                                | 1.351 ± 0.007                              | 1.54 ± 0.01                                                             | 0.88 ± 0.01                                                             |
|            | 12               | 982.35                                | 1.490 ± 0.008                              | 1.40 ± 0.01                                                             | 0.80 ± 0.01                                                             |
|            | 15               | 978.97                                | 1.638 ± 0.009                              | 1.27 ± 0.01                                                             | 0.73 ± 0.01                                                             |

**Table S2:** Average pressures  $\langle P \rangle$  and densities  $\langle \rho \rangle$  derived from MD simulations as well as diffusion coefficients of species  $i$  deduced from MSDs ( $D_i$ ) and diffusion coefficients corrected for size-system dependence ( $D_i^0$ ) at three temperatures and six alcoholic degrees. The average temperature extracted from MD simulations is not indicated because it never deviates from the target temperature by more than 0.01 K.

| $T$<br>(K) | EtOH<br>(% vol) | $\langle P \rangle$<br>(bar) | $\langle \rho \rangle$<br>(kg m <sup>-3</sup> ) | $D_{\text{CO}_2}$<br>( $\times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | $D_{\text{CO}_2}^0$<br>( $\times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | $D_{\text{EtOH}}$<br>( $\times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | $D_{\text{EtOH}}^0$<br>( $\times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 277        | 0               | $1.30 \pm 0.08$              | $1003.70 \pm 0.03$                              | $1.24 \pm 0.18$                                                          | 1.27                                                                       | —                                                                        | —                                                                          |
|            | 3               | $1.17 \pm 0.05$              | $999.03 \pm 0.02$                               | $0.99 \pm 0.08$                                                          | 1.01                                                                       | $0.69 \pm 0.06$                                                          | 0.72                                                                       |
|            | 6               | $1.21 \pm 0.10$              | $994.81 \pm 0.03$                               | $1.02 \pm 0.03$                                                          | 1.04                                                                       | $0.59 \pm 0.03$                                                          | 0.61                                                                       |
|            | 9               | $1.02 \pm 0.05$              | $991.03 \pm 0.03$                               | $0.95 \pm 0.01$                                                          | 0.97                                                                       | $0.55 \pm 0.03$                                                          | 0.57                                                                       |
|            | 12              | $1.15 \pm 0.08$              | $987.51 \pm 0.03$                               | $0.92 \pm 0.09$                                                          | 0.94                                                                       | $0.51 \pm 0.02$                                                          | 0.53                                                                       |
|            | 15              | $1.10 \pm 0.06$              | $984.24 \pm 0.02$                               | $0.80 \pm 0.01$                                                          | 0.82                                                                       | $0.50 \pm 0.01$                                                          | 0.52                                                                       |
| 285        | 0               | $1.24 \pm 0.05$              | $1002.53 \pm 0.01$                              | $1.48 \pm 0.14$                                                          | 1.52                                                                       | —                                                                        | —                                                                          |
|            | 3               | $1.18 \pm 0.06$              | $997.86 \pm 0.04$                               | $1.40 \pm 0.10$                                                          | 1.44                                                                       | $0.88 \pm 0.04$                                                          | 0.92                                                                       |
|            | 6               | $1.09 \pm 0.12$              | $993.55 \pm 0.02$                               | $1.14 \pm 0.01$                                                          | 1.17                                                                       | $0.79 \pm 0.02$                                                          | 0.82                                                                       |
|            | 9               | $1.21 \pm 0.09$              | $989.56 \pm 0.02$                               | $1.30 \pm 0.02$                                                          | 1.33                                                                       | $0.67 \pm 0.03$                                                          | 0.70                                                                       |
|            | 12              | $1.16 \pm 0.06$              | $985.85 \pm 0.01$                               | $1.09 \pm 0.08$                                                          | 1.12                                                                       | $0.67 \pm 0.01$                                                          | 0.70                                                                       |
|            | 15              | $1.18 \pm 0.04$              | $982.31 \pm 0.03$                               | $1.03 \pm 0.04$                                                          | 1.06                                                                       | $0.60 \pm 0.04$                                                          | 0.63                                                                       |
| 293        | 0               | $1.23 \pm 0.09$              | $1000.82 \pm 0.02$                              | $1.65 \pm 0.16$                                                          | 1.69                                                                       | —                                                                        | —                                                                          |
|            | 3               | $1.39 \pm 0.08$              | $996.05 \pm 0.02$                               | $1.54 \pm 0.11$                                                          | 1.58                                                                       | $1.05 \pm 0.11$                                                          | 1.09                                                                       |
|            | 6               | $1.15 \pm 0.07$              | $991.65 \pm 0.03$                               | $1.61 \pm 0.08$                                                          | 1.65                                                                       | $1.02 \pm 0.09$                                                          | 1.06                                                                       |
|            | 9               | $1.10 \pm 0.04$              | $987.48 \pm 0.02$                               | $1.41 \pm 0.30$                                                          | 1.45                                                                       | $0.96 \pm 0.04$                                                          | 1.00                                                                       |
|            | 12              | $1.19 \pm 0.03$              | $983.54 \pm 0.02$                               | $1.41 \pm 0.16$                                                          | 1.45                                                                       | $0.85 \pm 0.01$                                                          | 0.88                                                                       |
|            | 15              | $1.18 \pm 0.06$              | $979.78 \pm 0.01$                               | $1.23 \pm 0.23$                                                          | 1.26                                                                       | $0.79 \pm 0.01$                                                          | 0.83                                                                       |



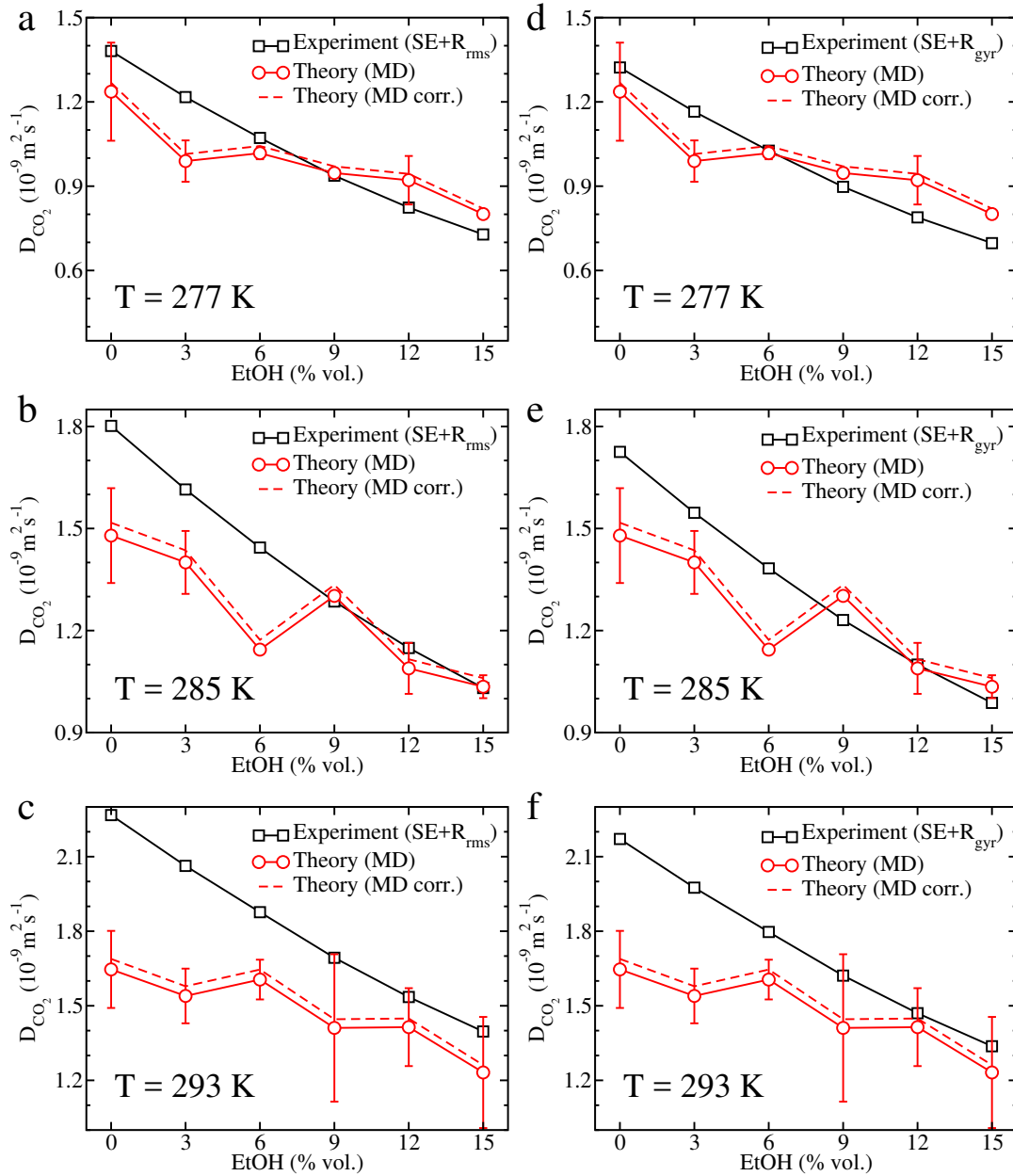


Figure S1: Experimental and theoretical CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in carbonated hydroalcoholic solutions at three temperatures and six alcoholic degrees. Experimental values (black squares) are derived from the Stokes-Einstein relation (SE) by using CO<sub>2</sub> rms radii ( $R_{\text{rms}}$ ) or radii of gyration ( $R_{\text{gyr}}$ ) from MD simulations. (a)  $R_{\text{rms}}$  at  $T = 277 \text{ K}$ , (b)  $R_{\text{rms}}$  at  $T = 285 \text{ K}$ , and (c)  $R_{\text{rms}}$  at  $T = 293 \text{ K}$ , (d)  $R_{\text{gyr}}$  at  $T = 277 \text{ K}$ , (e)  $R_{\text{gyr}}$  at  $T = 285 \text{ K}$ , and (f)  $R_{\text{gyr}}$  at  $T = 293 \text{ K}$ . Theoretical values deduced from MD simulations (red circles) are reported together with theoretical diffusion coefficients corrected for system-size dependence (red dashed curve).

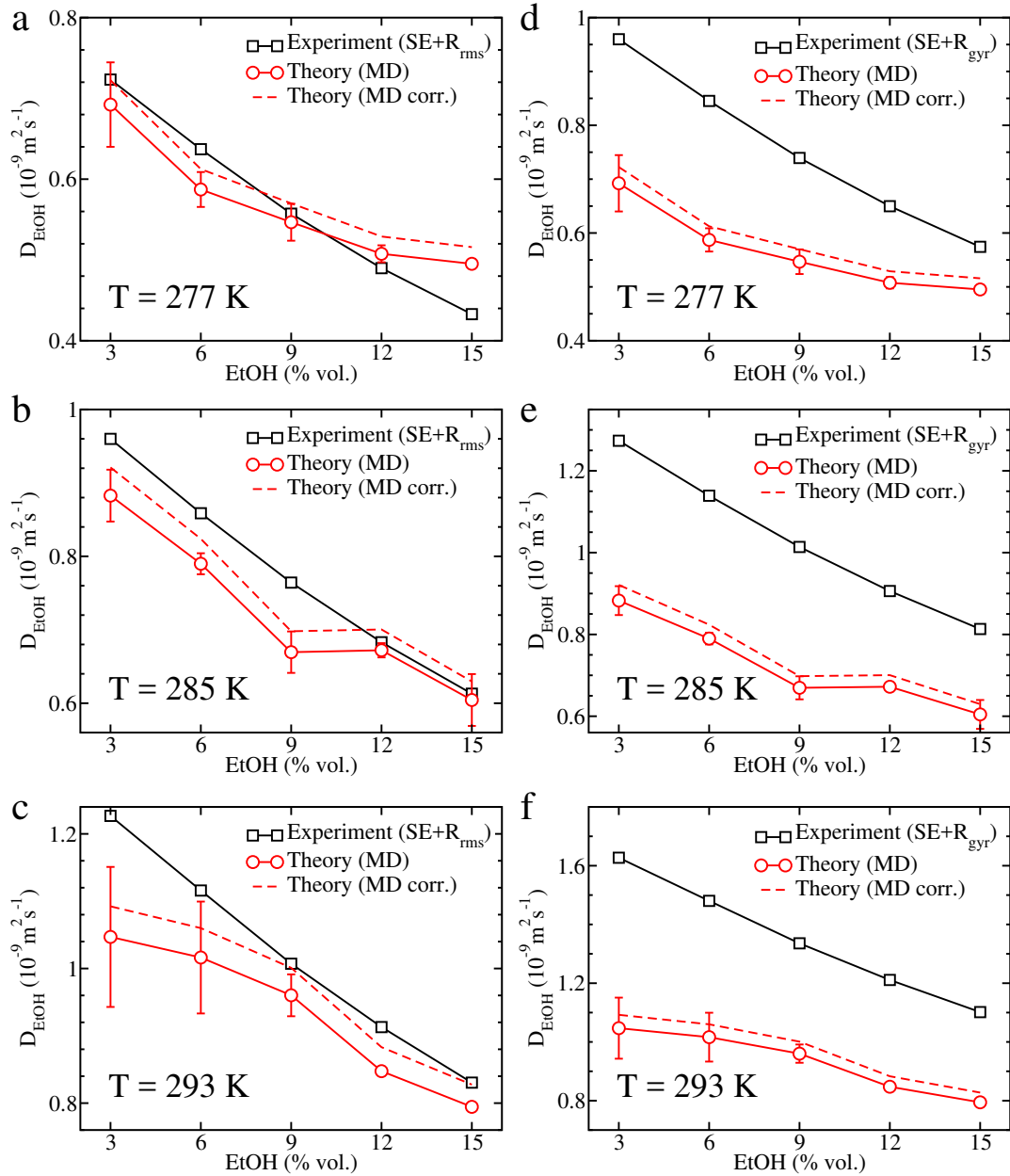


Figure S2: Experimental and theoretical EtOH diffusion coefficients in carbonated hydroalcoholic solutions at three temperatures and six alcoholic degrees. Experimental values (black squares) are derived from the Stokes-Einstein relation (SE) by using EtOH rms radii ( $R_{\text{rms}}$ ) or radii of gyration ( $R_{\text{gyr}}$ ) from MD simulations. (a)  $R_{\text{rms}}$  at  $T = 277 \text{ K}$ , (b)  $R_{\text{rms}}$  at  $T = 285 \text{ K}$ , and (c)  $R_{\text{rms}}$  at  $T = 293 \text{ K}$ , (d)  $R_{\text{gyr}}$  at  $T = 277 \text{ K}$ , (e)  $R_{\text{gyr}}$  at  $T = 285 \text{ K}$ , and (f)  $R_{\text{gyr}}$  at  $T = 293 \text{ K}$ . Theoretical values deduced from MD simulations (red circles) are reported together with theoretical diffusion coefficients corrected for system-size dependence (red dashed curve).



## CHAPITRE

# 6

# VISCOSITÉ ET PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DE SOLUTIONS HYDROALCOOLIQUES CARBONATÉES POUR DES APPLICATIONS EN LIEN AVEC LES BOISSONS EFFERVESCENTES

## Sommaire

|            |                                             |            |
|------------|---------------------------------------------|------------|
| <b>6.1</b> | <b>Présentation de l'article 3 (soumis)</b> | <b>159</b> |
| 6.1.1      | Viscosités                                  | 159        |
| 6.1.2      | Propriétés thermodynamiques                 | 160        |
| 6.1.2.1    | Compressibilité isotherme                   | 160        |
| 6.1.2.2    | Coefficient de dilatation thermique         | 161        |
| 6.1.2.3    | Capacité calorifique                        | 161        |
| 6.1.2.4    | Influence des modèles moléculaires          | 161        |
| 6.1.3      | Conclusion                                  | 162        |

|                                                   |            |
|---------------------------------------------------|------------|
| <b>6.2 Article 3 (preprint)</b>                   | <b>163</b> |
| 6.2.1 Informations complémentaires de l'article 3 | 183        |

---

## 6.1 Présentation de l'article 3 (soumis)

Cette troisième publication s'attarde sur l'évaluation de la capacité des modèles moléculaires construits pour étudier la diffusion du  $\text{CO}_2$  à prédire de bonnes valeurs pour la viscosité et certaines propriétés thermodynamiques (compressibilité isotherme, coefficient de dilatation thermique, et capacité calorifique) de solutions hydroalcooliques carbonatées représentatives des boissons effervescentes. Ces grandeurs ont été analysées sur la base d'une centaine de simulations de dynamique moléculaire. 85 d'entre elles portaient sur des systèmes composés de 40 000 molécules d'eau, 200 molécules de  $\text{CO}_2$  et un nombre variable de molécules d'EtOH, alors que les 15 dernières portaient sur un système plus simple composé de 1000 molécules d'eau et 5 molécules de  $\text{CO}_2$ . L'influence sur les résultats de la température, du degré alcoolique, des modèles moléculaires de l'eau et du  $\text{CO}_2$ , de contraintes sur les liaisons ainsi que de divers paramètres des simulations de dynamique moléculaire a été testée et discutée de manière à formuler des recommandations quant à la mise en place d'un modèle optimal pour reproduire les propriétés physico-chimiques de boissons carbonatées.

### 6.1.1 Viscosités

Les viscosités de solutions hydroalcooliques carbonatées modèles sont déterminées par deux méthodes en fonction de la température (de 277 K à 293 K par pas de 4 K) et du degré alcoolique (de 0% EtOH vol. à 15% EtOH vol. par pas de 3% EtOH vol.). La première méthode consiste en le calcul de la viscosité dynamique par simple application de la relation de Stokes-Einstein (3.22) à partir des coefficients de diffusion et des rayons  $R_{rms}$  des molécules de  $\text{CO}_2$  tirés des simulations de dynamique moléculaire. La seconde méthode consiste à déduire la viscosité de cisaillement du calcul des fonctions d'autocorrélation des courants transverses, ces fonctions décroissant exponentiellement, avec un argument de l'exponentielle qui dépend de la viscosité, dans la limite hydrodynamique (voir la section 3.3.2.2).

La figure 1 rassemble les viscosités de solutions hydroalcooliques carbonatées calculées à partir des deux méthodes précédentes. Pour les plus faibles concentrations en EtOH ( $< 9\%$  EtOH vol.) les viscosités déduites de la relation de Stokes-Einstein ( $\eta_{SE}$ ) surestiment les viscosités expérimentales alors que celles tirées des TCAFs ( $\eta_0$ ) les sous-estiment. Pour les plus hautes concentrations en EtOH ( $\geq 9\%$  EtOH vol.), les valeurs de  $\eta_{SE}$  sont en très bon accord avec les viscosités expérimentales tandis que les valeurs de  $\eta_0$  continuent de les sous-estimer. On vérifie par ailleurs sur la figure 2 que pour un champagne brut de degré alcoolique  $\sim 12.4\%$  EtOH vol. les valeurs de  $\eta_{SE}$  coïncident avec la courbe expérimentale quel que soit le modèle adopté pour le  $\text{CO}_2$  et la prise ou non en compte de contraintes pour les liaisons, en accord avec l'observation précédente portant

sur les boissons avec plus de 9% EtOH vol. L'influence du modèle d'eau sur les résultats peut être quant à elle estimée en fixant les modèles du CO<sub>2</sub> et d'EtOH. La figure S1 (voir les informations supplémentaires jointes à l'article) montre alors que les modèles OPC et TIP4P/2005 conduisent aux meilleurs accords avec les expériences, les autres modèles ayant tendance à sous-estimer la viscosité quelle que soit la méthode utilisée pour la calculer. Ce comportement était prévisible car ces deux modèles sont ceux qui reproduisent le mieux les coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> et la relation de Stokes-Einstein dépend directement de ces coefficients.

## 6.1.2 Propriétés thermodynamiques

Les compressibilités isothermes ( $\kappa_T$ ), les coefficients de dilatation thermique ( $\alpha_p$ ), et les capacités calorifiques ( $C_p$ ) de solutions hydroalcooliques carbonatées en fonction de la température pour six degrés alcooliques caractéristiques des boissons carbonatées sont illustrés sur la figure 3. Comme la concentration en CO<sub>2</sub> des solutions hydroalcooliques carbonatées considérées est faible et que les données sur les propriétés thermodynamiques de ces solutions sont rares ou inexistantes, j'ai comparé mes résultats à des données correspondant à des solutions hydroalcooliques non carbonatées. En particulier, les valeurs expérimentales des compressibilités isothermes et des coefficients de dilatation thermique des mélanges à 0% EtOH vol. sont tirées du travail de Kell sur l'eau pure [56], et les capacités calorifiques proviennent de données de Wagner et Pruß présentes dans le *WebBook of Chemistry* du NIST [58]. Pour les degrés alcooliques non nuls, les expériences de Pečar et Doleček menées à 25°C et 1 bar ont été utilisées comme référence pour les compressibilités isothermes et les coefficients de dilatation thermique ; aucune valeur de capacité calorifique n'était donnée dans leur publication. Notons enfin que la température maximale de nos simulations de dynamique moléculaire étant de 293 K, les valeurs à 298.15 K nécessaires pour la comparaison avec les expériences de Pečar et Doleček ont été obtenues soit par extrapolation des valeurs aux températures plus basses soit en prolongeant la courbe théorique lorsque j'en connaissais une expression analytique approchée.

### 6.1.2.1 Compressibilité isotherme

A 0% EtOH vol., les valeurs des compressibilités isothermes calculées à partir de la formule de fluctuation (3.42) sont en bon accord avec les expériences, en particulier aux plus hautes températures ( $T \gtrsim 289$  K), et on obtient bien une décroissance de  $\kappa_T$  quand  $T$  augmente (voir figure 3a). Pour les degrés alcooliques non nuls, les ordres de grandeurs des compressibilités isothermes obtenues par extrapolation à 25°C semblent corrects et  $\kappa_T$  diminue généralement quand le degré alcoolique augmente. Il est cependant difficile d'établir une comparaison quantitative entre nos résultats, sujets au moins à un

bruit statistique, et ceux de Pečar et Doleček à 25°C dans lesquelles  $\kappa_T$  diminue pour des fractions molaires d'EtOH faibles ( $x_{\text{EtOH}} < 0.09$ ) mais de manière non monotone.

### 6.1.2.2 Coefficient de dilatation thermique

Contrairement aux compressibilités isothermes, les coefficients de dilatation thermique peuvent être calculés de deux manières, en appliquant la formule de fluctuation (3.39) ou la formule de définition (3.37) après ajustement du volume  $V(T)$  sur un polynôme d'ordre 3 en  $T$ . Un simple coup d'œil à la figure 3b révèle que les  $\alpha_p$  sont largement surestimés par la formule de fluctuation même si la courbe correspondant à l'eau carbonatée est parallèle à la courbe expérimentale. Lorsque les  $\alpha_p$  sont calculés en dérivant  $V(T)$  par rapport à la température  $T$  (voir figure 3c) l'écart à l'expérience est quasiment réduit de moitié à basse température et s'approche parfois des valeurs expérimentales à 25°C. Ce résultat est rassurant car un bon accord était attendu à 0% EtOH vol. puisque le modèle OPC est sensé conduire à une bonne valeur de  $\alpha_p$  à cette température [38], ce qui rendait les résultats tirés de la formule de fluctuation d'autant plus discutables.

### 6.1.2.3 Capacité calorifique

Les capacités calorifiques peuvent elles aussi être évaluées à partir d'une formule de fluctuation (voir Eq.(3.36)) ou de la relation les définissant (voir Eq.(3.34)) après ajustement de l'enthalpie  $H(T)$  du système sur un polynôme d'ordre 2 en  $T$ . Comme pour les  $\alpha_p$ , les capacités calorifiques sont largement surestimées lorsqu'elles sont évaluées à partir de la formule de fluctuation ce qui suggère que les variances ou covariances impliquant l'enthalpie<sup>1</sup> ne sont pas assez précises dans nos simulations. Si la formule de définition (3.34) est utilisée alors on obtient des valeurs environ 0.5-0.6 kJ K<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> au-dessus des valeurs expérimentales à 0% EtOH vol. mais il faut se rappeler que la contribution liée aux vibrations moléculaires, de l'ordre de  $0.55 \pm 0.02$  kJ K<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> dans l'eau pure pour la gamme de température étudiée [39], n'a pas été incluse et sa prise en compte permet d'atteindre à peu près la valeur expérimentale. Une estimation de ces corrections pour les solutions hydroalcooliques carbonatées n'a cependant pas été entreprise car elle aurait nécessité la connaissance de toutes les fréquences intramoléculaires et des modes intermoléculaires de haute fréquence de chaque solution considérée.

### 6.1.2.4 Influence des modèles moléculaires

Face aux imprécisions des formules de fluctuation et à la surestimation des  $\alpha_p$  à basse température, on a décidé de tester l'influence sur les résultats des modèles moléculaires de

---

1. La compressibilité isotherme ne dépend que de la fluctuation du volume du système, l'enthalpie n'intervient pas dans son calcul.



l'eau et du  $\text{CO}_2$ , de la prise en compte de contraintes sur les liaisons, de la diminution du rayon de coupure des interactions électrostatiques et van der Waals (de 1.5 nm à 0.8 nm), de l'augmentation du nombre de pas stockés au cours de la dynamique (multiplication par 100), et de la modification des règles de mélange pour construire les paramètres LJ entre atomes différents (choix du champ de force CHARMM27 à la place d'OPLS-aa). Les trois derniers tests ont été réalisés sur le modèle d'eau carbonatée  $1000 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ CO}_2$  pour limiter l'espace disque consommé, les données de la phase de production ayant été stockées toutes les 10 fs. Aucune des modifications précédentes apportées aux simulations de dynamique moléculaire n'améliore les résultats. Au contraire, les modèles d'eau autres qu'OPC conduisent à des résultats de qualité inférieure (voir figure S2) et la suppression de contraintes sur les liaisons dégrade les valeurs des compressibilités isothermes et des capacités calorifiques (voir figure 4).

### 6.1.3 Conclusion

Jusqu'à présent la qualité des simulations de dynamique moléculaire portant sur l'étude de boissons carbonatées était essentiellement évaluée sur la base de leur aptitude à reproduire ou prédire les valeurs de coefficients de diffusion ou de viscosités. La centaine de simulations analysées a prouvé que le modèle que j'ai proposé permet aussi d'obtenir des valeurs satisfaisantes de compressibilités isothermes, de capacités calorifiques si une correction quantique est apportée pour rendre compte de la vibration des molécules, et de certains coefficients de dilatation thermique. On peut d'ailleurs supposer que la réalisation de simulations de dynamique moléculaire à plusieurs pressions mais à température constante permettrait d'améliorer les valeurs de la compressibilité isotherme, qui pourrait alors être évaluée à partir de la relation (3.6). Cependant, toute amélioration significative du modèle nécessiterait des tables expérimentales précises regroupant les propriétés de transport et les propriétés thermodynamiques de solutions hydrodynamiques carbonatées en fonction de la température, de la pression, et du degré alcoolique, mais de telles données ne sont pas disponibles à l'heure actuelle, à ma connaissance.

## 6.2 Article 3 (preprint)

### Viscosity and thermodynamic properties of carbonated hydroalcoholic solutions for applications in sparkling beverages

David A. Bonhommeau\*, Mohamed Ahmed Khaireh, Gérard Liger-Belair

*Université de Reims Champagne Ardenne, CNRS, GSMA UMR 7331, 51100 Reims, France.*

---

#### Abstract

Molecular dynamics simulations are carried out to calculate the viscosity, the isothermal compressibility, the thermal expansivity, and the heat capacity of carbonated hydroalcoholic solutions relevant for sparkling beverages as a function of temperature and alcoholic degree. At the lowest ethanol concentrations ( $< 9\%$  EtOH vol.) experimental viscosities lie in between theoretical viscosities computed from the Stokes-Einstein relation and the transverse current autocorrelation functions, but the former are in excellent agreement with experiment at higher ethanol concentrations. Isothermal compressibilities roughly extend from  $4.0 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$  to  $4.8 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$  in good agreement with available experimental data. However, the quality of thermal expansion coefficients and heat capacities seems highly dependent on the method used to evaluate them, fluctuation formulas being less accurate than formulas based on the differentiation of the mixture volumes and enthalpies. Thermal expansion coefficients overestimate expected values at low temperature but the results are more satisfactory at  $25^\circ\text{C}$ . Heat capacities slightly decrease when temperature increases and are in excellent agreement with experimental data if quantum corrections for molecular vibrations are included. These results confirm the reliability of our molecular model to investigate the transport and thermodynamic properties of carbonated hydroalcoholic solutions prototypes for carbonated beverages, from fizzy drinks to sparkling wines.

*Keywords:* molecular dynamics, carbonated beverages, heat capacity, isothermal compressibility, thermal expansivity, viscosity.

---

#### 1. Introduction

Among the most consumed commercial beverages are carbonated beverages (sodas, colas, beers, sparkling waters and wines) which roughly represented one quarter of the 1.6 trillion liters of the total market for commercial beverages

---

\*Corresponding author, Email: david.bonhommeau@univ-reims.fr

in 2009 [1]. Chemically speaking, these drinks are multicomponent aqueous solutions supersaturated with carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ). In particular, Champagne wines are composed of a broad range of species from monatomic ions to alcohols (eg, glycerol and ethanol), carboxylic acids (eg, tartaric and lactic acids), volatil organic compounds (VOCs), proteins and aminoacids [2]. In spite of this apparent complexity, some properties of champagnes, and especially of brut-labeled champagnes ( $c_{\text{sugar}} < 12 \text{ g L}^{-1}$ ), can be theoretically predicted by simply describing these beverages as carbonated hydroalcoholic solutions [3].  $\text{CO}_2$  diffusion is one of these properties, not only because of its involvement in the formation of  $\text{CO}_2$  bubbles in cavities such as cellulose fibers or glass scratches but also due to its influence on the growth of bubbles as they rise to the free surface of the liquid [4].

In 2014, we proved that  $\text{CO}_2$  diffusion coefficients derived from molecular dynamics simulations on a ternary mixture composed of  $10^4$  water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) molecules, 440 ethanol ( $\text{EtOH}$ ) molecules and 50  $\text{CO}_2$  molecules properly predicted the diffusion coefficients deduced from  $^{13}\text{C}$  NMR measurements on samples of carbonated hydroalcoholic solutions at  $T \gtrsim 285 \text{ K}$  [5]. Other species than water and ethanol being much less abundant in brut-labeled champagnes, they have little influence on  $\text{CO}_2$  diffusion coefficients and  $^{13}\text{C}$  NMR measurements confirmed that the aforementioned ternary mixture was also suitable to predict  $\text{CO}_2$  diffusion coefficients in these sparkling wines, although some disagreements persisted at the lowest temperatures (ie, 277 K and 281 K). Similar molecular models were adopted by Lv et al. [6] to investigate the transport properties in brut-labeled champagnes. While Lv et al. focused their work on the TIP5P water model [7], we recently undertook an analysis of the effect of water and  $\text{CO}_2$  models on  $\text{CO}_2$  diffusion coefficients that made us conclude that the water model, unlike the  $\text{CO}_2$  model, had a significant influence on the accuracy of  $\text{CO}_2$  diffusion coefficients. The OPC water model [8] appeared to be the best choice to optimize the quality of the results whereas the TIP5P water model was the worst one.

This study on brut-labeled champagnes was also extended to a wide range of carbonated beverages by varying the concentration of  $\text{EtOH}$  from 0%  $\text{EtOH}$  vol. to 15%  $\text{EtOH}$  vol., which is the maximum alcoholic degree expected in sparkling wines, by keeping the number of water and  $\text{CO}_2$  molecules constant in the mixtures [9]. These simulations were carried out at three temperatures representative of the storage and tasting conditions characteristic of carbonated beverages, namely 277 K (fridge temperature), 285 K (cellar temperature), and 293 K (room temperature). Theoretical  $\text{CO}_2$  and  $\text{EtOH}$  diffusion coefficients were compared with their experimental counterpart, deduced from the Stokes-Einstein relation, viscosity measurements performed on hydroalcoholic solutions, and hydrodynamic radii whose optimal choice was discussed in light of their influence on theoretical diffusion coefficients.

However, because former molecular models on carbonated beverages were mainly dedicated to the calculation of  $\text{CO}_2$  diffusion coefficients in relation to the investigation of the effervescence process, their ability to provide reliable estimates of viscosities or thermodynamic properties was never precisely assessed.

In particular, it is well known that an increase of temperature of a sealed bottle of champagne from 277 K to 307 K can nearly triple the pressure within the bottle [10], which explains why these bottles are conceived to resist a pressure of 12 bar for three weeks, and devising a molecular model capable to describe properly the compression and expansivity of the liquid under different thermodynamic conditions would be relevant in that respect. Moreover, molecular dynamics simulations performed in the isothermal-isobaric ( $NpT$ ) ensemble on carbonated beverages require the knowledge of the isothermal compressibility of the mixture, which is a barostat input parameter. Such values being barely available in the literature, water isothermal compressibilities, from experiments [11] or least-squares functions fitted on experiments [12, 13], are often used instead.

The present paper aims at partly filling this gap by deriving viscosities and common thermodynamic properties (ie, heat capacities, coefficient of thermal expansions, and isothermal compressibilities) from molecular dynamics simulations carried out on carbonated hydroalcoholic solutions at five temperatures and six alcoholic degrees representative of carbonated beverages. The molecular models and the different strategies used to compute the viscosities and the thermodynamic properties are presented in Section 2. The subsequent results are collected in Section 3 and their quality is assessed by comparison with available experimental data in the same section. Section 4 summarizes the main results of this study, supplies some recommendations to improve the reliability of molecular models in predicting thermodynamic properties of carbonated beverages, and open the door to the design of more sophisticated models devoted to these multicomponent liquids.

## 2. Method

### 2.1. Molecular dynamics simulations

The molecular dynamics (MD) simulations of the carbonated hydroalcoholic solutions are performed with the GROMACS software (2018.2 and 2018.6 versions). The systems considered in this study contain 40 000  $\text{H}_2\text{O}$  molecules,  $n$  EtOH molecules, and 200  $\text{CO}_2$  molecules in a cubic box,  $n$  taking seven values in between 0 and 2199, among which six represent alcoholic degrees ranging from 0 to 15% EtOH vol. by steps of 3% EtOH vol. and the last one refers to an alcoholic degree representative of brut-labeled champagnes ( $\sim 12.5\%$  EtOH vol.) [14, 9]. Most simulations are carried out by using the OPC water model [8], the EPM2  $\text{CO}_2$  model [15], and the native parameterization of EtOH available in the OPLS-aa force field [16] by constraining all bonds, as advocated in our previous work on brut-labeled champagnes [14]. The influence of other water models (SPC/E [17], TIP4P-Ew [18], TIP4P/2005 [19], TIP5P [7], and TIP5P/2018 [20]),  $\text{CO}_2$  models (TraPPE [21] and ZD [22]), and bond constraints on the results is also discussed for the sake of completeness. A cutoff distance of 1.5 nm is applied to van der Waals and electrostatic interactions. Isotropic periodic boundary conditions are used and long-range electrostatic interactions are evaluated by particle-mesh Ewald summation techniques.

A typical simulation is divided into three phases: a 1-ns  $NVT$  equilibration phase at a temperature specific to the storage or tasting of carbonated beverages (ie,  $277\text{ K} \leq T \leq 293\text{ K}$ ), a 19-ns  $NpT$  equilibration phase at the same temperature and a pressure of 1 bar, and an additional 10-ns  $NpT$  accumulation phase devoted to data storage every 1 ps. The classical equations of motion are integrated with a leap-frog algorithm and a time step of 0.5 fs, the temperature maintenance is ensured by a Nosé-Hoover thermostat with a time constant of 0.5 ps [23, 24], and the pressure is maintained by a Parinello-Rahman barostat with a time constant of 0.2 ps [25]. The isothermal compressibility, used as input parameter of the barostat, is computed from the temperature-dependent function proposed by Vedomuthu et al for pure water [12, 13].

The analysis of viscosities and thermodynamic properties proposed in this work is primarily based on 30 MD simulations carried out on carbonated hydroalcoholic mixtures with six regularly spaced out alcoholic degrees at five temperatures. Among these simulations, 12 are original calculations and 18 correspond to recent simulations [9] reinvestigated to determine viscosities and thermodynamic properties. This set of 30 MD simulations is supplemented by 55 MD simulations on the system  $40000\text{ H}_2\text{O} + 1760\text{ EtOH} + 200\text{ CO}_2$ , which respects the proportions of brut-labeled champagnes, at five temperatures, for various water and  $\text{CO}_2$  models and bond constraints [14]. Average temperatures, pressures, densities, and  $\text{CO}_2$  diffusion coefficients of the 12 original MD simulations are reported in Table S1 while viscosities and thermodynamic properties of the 85 simulations are collected in Tables S2-S4. The reader is referred to our recent publications on the subject for supplementary information [14, 9]. The high-resolution pictures of the molecules have been generated with the Protein Imager [26].

## 2.2. Theoretical viscosities

The viscosities of carbonated hydroalcoholic solutions are evaluated by two approaches. The first method is based on the calculation of transverse current autocorrelation functions (TCAF's) [27]. Four batches of equivalent wave vectors  $\vec{k}$ , namely vectors with same norm as vectors (1,0,0), (1,1,0), (1,1,1), and (2,0,0) but different directions (16 vectors in total), are selected and the corresponding transverse currents are computed from the diffusion-like equation they verify. 16 TCAF's can then be calculated from standard techniques before being least-squares fitted to the expression

$$C_{\perp}(k, t) = \exp\left(-\frac{t}{2\tau}\right) \left[ \cosh\left(\frac{\Omega t}{2\tau}\right) + \frac{1}{\Omega} \sinh\left(\frac{\Omega t}{2\tau}\right) \right] \quad (1)$$

where  $\tau$  is a microscopic relaxation time and  $\Omega = \sqrt{1 - 4\tau(\eta/\rho)k^2}$  with  $\rho$  the liquid density. Note that Eq.(1) is a rewrite, used in GROMACS, of the original relation proposed by Palmer [27] for fitting TCAF's. Since  $\Omega$  depends on the shear viscosity  $\eta(k)$ , the estimation of  $\eta(k)$  is straightforward from the fit. The shear viscosity of the liquid  $\eta_0$  (ie, the shear viscosity at infinite wave length)

can finally be obtained by least-squares fitting  $\eta(k)$  to the formula [27]

$$\eta(k) = \eta_0 + ak^2 \quad (2)$$

where  $a$  is a real adjustable parameter.

A value for the viscosity can also be determined by applying the Stokes-Einstein (SE) relation

$$\eta_{SE} = \frac{k_B T}{6\pi D R}, \quad (3)$$

where  $D$  is the diffusion coefficient of a species within the mixture and  $R$  is an estimate of its hydrodynamic radius. Although this formula is assumed to be more suitable for large particles immersed in a solvent composed of much smaller molecules, it was found of practical interest to investigate the diffusion in carbonated beverages, especially when  $D$  was replaced by  $\text{CO}_2$  diffusion coefficients ( $D_{\text{CO}_2}$ ) and  $R$  by the root-mean-square distance of  $\text{CO}_2$  atoms to their center of mass ( $R_{\text{CO}_2}$ ) [14, 9].  $D_{\text{CO}_2}$  and  $R_{\text{CO}_2}$  being available for all the simulations discussed in the present paper, a comparison with  $\eta_0$ 's is proposed in Section 3.1.

### 2.3. Theory of thermodynamic properties

Most studies on carbonated beverages, and especially on Champagne wines, are focused on transport properties because of the influence of  $\text{CO}_2$  diffusion on the formation and growth of  $\text{CO}_2$  bubbles. The reliability of theoretical simulations dedicated to these mixtures was therefore mainly assessed according to their ability to reproduce experimental diffusion coefficients or viscosities [3, 5, 6, 14, 9], putting aside other properties of the liquid like its isothermal compressibility ( $\kappa_T$ ), thermal expansivity ( $\alpha_p$ ), or heat capacity ( $C_p$ ), although simple formulas can be used to evaluate these properties in the isothermal-isobaric ensemble ( $NpT$ ). By definition, these properties are given by

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (4a)$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (4b)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (4c)$$

and least-squares fits of the volume and enthalpy to polynomials of temperature  $T$  or pressure  $p$  should enable the evaluation of these quantities. In the present study, the temperature dependence of the volume and enthalpy are fitted on third- and second-order polynomials, respectively. Our whole set of data being performed at a unique pressure of 1 bar, the pressure dependence of the volume at constant temperature cannot be estimated and, consequently, isothermal compressibilities cannot be computed from such a methodological approach. However, isothermal compressibilities, as well as thermal expansion

coefficients and heat capacities, can also be evaluated by fluctuation formulas derived from the probability  $P_\alpha$  for the system to be in microstate  $\alpha$ . In the  $NpT$  ensemble,  $P_\alpha$  is defined as

$$P_\alpha = \frac{e^{-\beta H_\alpha}}{\sum_\alpha e^{-\beta H_\alpha}} \quad (5)$$

where  $H_\alpha = E_\alpha + pV_\alpha$  is the enthalpy of microstate  $\alpha$  with  $E_\alpha$  its energy and  $V_\alpha$  its volume. Replacing in Eqs.(4a)-(4c) the volume and the enthalpy by their statistical averages based on  $P_\alpha$  yields the following formulas

$$\kappa_T = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{k_B T \langle V \rangle}, \quad (6a)$$

$$\alpha_p = \frac{\langle VH \rangle - \langle V \rangle \langle H \rangle}{\langle V \rangle k_B T^2}, \quad (6b)$$

$$C_p = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (6c)$$

The temperature being kept constant by means of a thermostat in MD simulations,  $T$  is actually replaced by its average  $\langle T \rangle$ . Moreover, it is common to express heat capacities in  $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$  rather than in  $\text{J K}^{-1}$  to avoid system-size dependence and enable direct comparison with experiments. Thus, Eqs.(6a)-(6c) become

$$\kappa_T [\text{bar}^{-1}] = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{k_B \langle T \rangle \langle V \rangle}, \quad (7a)$$

$$\alpha_p [\text{K}^{-1}] = \frac{\langle VH \rangle - \langle V \rangle \langle H \rangle}{\langle V \rangle k_B \langle T \rangle^2}, \quad (7b)$$

$$C_p [\text{JK}^{-1} \text{kg}^{-1}] = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{k_B \langle T \rangle^2 M_{\text{tot}}}, \quad (7c)$$

where  $M_{\text{tot}}$  is the total mass of the system. It is worth noting that Eqs.(4c) and (7c) are not expected to yield accurate heat capacities because MD simulations are based on non-polarizable rigid models, and a correction must be applied to the classical results in order to take into account the influence of intramolecular vibrations and high-frequency intermolecular modes of the liquid predicted by quantum mechanics. For instance, Horn et al. [18] found that this correction extended from about  $-0.58 \text{ kJ K}^{-1} \text{kg}^{-1}$  to  $-0.52 \text{ kJ K}^{-1} \text{kg}^{-1}$  for a box containing 512 TIP4P-Ew water molecules at temperatures ranging from 273 K to 298 K.

### 3. Results

#### 3.1. Viscosities

The theoretical viscosities of carbonated hydroalcoholic solutions with alcoholic degrees no higher than 15% EtOH vol. are compared with recent experimental data [9] in Figure 1. At the lowest EtOH concentrations ( $\leq 6\%$

EtOH vol.), the experimental values are in between the predictions from the Stokes-Einstein relation ( $\eta_{SE}$ ) and TCAF's ( $\eta_0$ ), the latter yielding a monotonic and slightly more accurate curve as a function of temperature. On the contrary,  $\eta_{SE}$ 's are in quantitative agreement with experimental values at the highest EtOH concentrations ( $\geq 9\%$  EtOH vol.) while  $\eta_0$ 's underestimate the expected values but preserve a monotonic behavior as temperature increases. The systematic underestimation of experimental viscosities by viscosities calculated from TCAF's can be attributed to nonhydrodynamic effects since TCAF's are very sensitive to the quality of the data set (10 000 MD snapshots of a cubic box containing 42 399 molecules at most). Moreover, the higher quality of  $\eta_{SE}$ 's at EtOH concentrations in between 9% and 15% was expected because the same behavior was already observed on viscosities corresponding to a carbonated hydroalcoholic solution representative of brut-labeled champagnes with  $\sim 12.4\%$  EtOH vol. [14] and on the  $\text{CO}_2$  diffusion coefficients used as input parameters to calculate  $\eta_{SE}$ 's depicted in Figure 1 [9]. This agreement of  $\eta_{SE}$  with experimental data can also partly result from the apparatus used to measure the dynamic viscosity of the mixture, namely a rolling-ball viscometer where viscosity is traditionally deduced from the Stokes law.

No evaluation of the influence of the molecular model on the values of viscosities was undertaken in previous works. To discuss this point,  $\eta_{SE}$ 's and  $\eta_0$ 's, calculated for the OPC water model and three  $\text{CO}_2$  models by constraining bonds or leaving them free to vibrate, are reported in Figure 2 for a carbonated hydroalcoholic solution with  $\sim 12.4\%$  EtOH vol. It appears that a replacement of the  $\text{CO}_2$  model or the removal of bond constraints have negligible effects on theoretical viscosities, and the Stokes-Einstein relation always leads to viscosities in close agreement with experiments. In contrast, a change of the water model should significantly influence the viscosities, especially  $\eta_{SE}$ 's which depend on diffusion coefficients whose quality was found to be strongly altered by the water model in use [14]. Indeed, it can be noticed in Figure S1 that OPC and TIP4P/2005 are the only water models yielding a quantitative agreement between  $\eta_{SE}$ 's and experimental viscosities,  $\eta_0$ 's computed for these models keeping on underestimating the experimental data. Another interesting point is that  $\eta_{SE}$ 's and  $\eta_0$ 's are almost identical for several water models, among which are TIP4P-Ew and TIP5P/2018, a behavior that might be fortuitous because the physics behind the derivation of  $\eta_{SE}$  and  $\eta_0$  is quite different and both quantities are subject to different shortcomings (nonhydrodynamic effects for  $\eta_0$ 's and conditions of applicability of the Stokes-Einstein relation for  $\eta_{SE}$ 's).

### 3.2. Thermodynamic properties

Isothermal compressibilities ( $\kappa_T$ ), thermal expansion coefficients ( $\alpha_p$ ), and heat capacities ( $C_p$ ) of carbonated hydroalcoholic solutions are plotted in Figure 3 as a function of temperature. Although no experimental thermodynamic data are available for carbonated hydroalcoholic solutions to the best of our knowledge, we can infer that these mixtures should roughly behave in the same way as non-carbonated hydroalcoholic solutions due to their low concentrations in  $\text{CO}_2$ . Besides, the same assumption is sometimes made in works focused



on the determination of diffusion coefficients or viscosities in carbonated beverages [28, 29, 30, 31, 32, 33, 9]. Thus, our theoretical results at 0% EtOH vol. will be compared with experimental  $\kappa_T$ 's and  $\alpha_p$ 's taken from the work of Kell [11] on pure water and with  $C_p$ 's extracted from the NIST WebBook of chemistry, which is based on the 1995 IAWPS formulation for the thermodynamic properties of ordinary water [34]. At higher EtOH concentrations,  $\kappa_T$ 's and  $\alpha_p$ 's are compared with the measurements of Pečar and Doleček carried out at 1 bar and 25°C as a function of the EtOH mole fraction [35]. Since EtOH mole fractions required for comparison with our simulations are not available in Pečar's work, experimental  $\kappa_T$ 's and  $\alpha_p$ 's added in Figure 3 are linear interpolations between selected Pečar's data (see Table S5).

### 3.2.1. Isothermal compressibility

At 0% EtOH vol., isothermal compressibilities ( $\kappa_T$ 's) derived from Eq.(7a) are in almost quantitative agreement with experimental data, especially at the highest temperatures ( $T \gtrsim 289$  K). Note that no MD simulations have been performed at 25°C and the values reported in Figure 3a are extrapolated from a linear least-squares fit of the  $\kappa_T$ 's obtained at the lower temperatures ( $277 \text{ K} \leq T \leq 293 \text{ K}$ ). Alike extrapolations have been achieved at higher EtOH concentrations and yield  $\kappa_T$ 's in between  $\sim 4 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$  and  $\sim 4.4 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$  at 298.15 K. These values typically deviate from experimental data interpolated from Pečar's work by  $(1.1 \pm 0.6) \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$  which is a relatively good agreement regarding the unavailability of experimental uncertainties. Moreover,  $\kappa_T$ 's decrease as temperature increases at low EtOH concentrations but this behavior tends to vanish at higher EtOH concentrations. Despite the noise on our theoretical data, we can also infer that, below 15% EtOH vol. ( $x_{\text{EtOH}} \approx 0.05$ ), an increase of the EtOH concentration leads to a decrease of  $\kappa_T$ . This observation is compatible with experimental isothermal compressibilities at 25°C which decrease non-monotonically from  $4.67 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$  to  $\sim 3.9 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$  for EtOH mole fractions below 0.09, before steadily increasing at higher EtOH mole fractions [35].

### 3.2.2. Thermal expansivity

Unlike isothermal compressibilities, thermal expansion coefficients ( $\alpha_p$ 's) are evaluated by computing fluctuation formula (7b) or by differentiating the volume  $V(T)$  of the simulation box with respect to temperature according to Eq.(4b). The former  $\alpha_p$ 's are depicted in Figure 3b while the latter are illustrated in Figure 3c. The curves representing  $\alpha_p$ 's in Figure 3b are nearly linear and the value of  $\alpha_p$  at 298.15 K can therefore be obtained by a linear least-squares fit of the five lower-temperature  $\alpha_p$ 's. In contrast, no fit is needed to get the value of  $\alpha_p$  at 298.15 K in Figure 3c because the volume of the simulation box is fitted on a third-order polynomial of temperature  $T$  and, consequently,  $\alpha_p$  is expressed as a second-order polynomial of  $T$ .

The first striking point is that no theoretical result is fully satisfactory although  $\alpha_p$ 's calculated from Eq.(4b) seem more reliable. At 0% EtOH vol.,  $\alpha_p$ 's

from the fluctuation formula have the correct qualitative temperature dependence but the gap between theory and experiment,  $\Delta\alpha_p = (1.5 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , is large over the whole temperature range. When  $\alpha_p$ 's are computed by differentiating  $V(T)$ , a gap of  $\sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  is maintained at 277 K but  $\alpha_p$ 's are almost in quantitative agreement with experimental data at 298.15 K. At higher EtOH concentrations, the curves follow similar trends but we can point out that the deviations between theoretical and experimental values tend to reduce as EtOH concentration increases.

### 3.2.3. Heat capacity

Like thermal expansivity, heat capacities ( $C_p$ 's) can be derived from a fluctuation formula (see Eq.(7c) and Figure 7c) or by differentiating a least-squares fitted quantity, enthalpy in the case of heat capacity (see Eq.(4c) and Figure 4c). In both cases,  $C_p$ 's are slightly decreasing or almost constant curves. At 0% EtOH vol.,  $C_p$ 's derived from the fluctuation formula overestimate the experimental data by more than  $1 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  and applying a correction to take into account molecular vibrations [18] hardly fills half the gap to the experimental curve. However,  $C_p$ 's deduced from Eq.(4c) are lower by  $\sim 0.8 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  and they are in quantitative agreement with experiments upon addition of a corrective term. At higher EtOH concentrations,  $C_p$ 's extracted from MD simulations are slightly higher but they have the same trend and  $C_p$ 's obtained by differentiating the enthalpy should still yield the most accurate results. Unfortunately, typical corrections for molecular vibrations are not available for carbonated hydroalcoholic solutions, and finding an efficient way to estimate them is left to future works. Moreover, it is worth noting that an increase of the EtOH concentration from 0% EtOH vol. to 15% EtOH vol. has a small influence on heat capacities,  $C_p$ 's growing by  $(0.34 \pm 0.11) \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  or  $(0.22 \pm 0.02) \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  depending on the method used to evaluate them, and it would be interesting to compare these results with experimental data on carbonated hydroalcoholic solutions.

### 3.3. Influence of molecular models

Isothermal compressibilities and heat capacities are well reproduced by our model carbonated hydroalcoholic mixtures at temperatures in between 277 K and 298.15 K, but the less accurate thermal expansion coefficients question about the factors that might improve the agreement with experiments. In order to shed some light on this issue we investigated the influence of molecular models and classical vibration on the values of  $\kappa_T$ ,  $\alpha_p$ , and  $C_p$ . The results obtained for the OPC water model and three  $\text{CO}_2$  models by constraining bonds or leaving them free to vibrate are depicted in Figure 4. The  $\text{CO}_2$  model has generally small effects on the results but the inclusion of bond vibration significantly degrades the isothermal compressibilities and the heat capacities, the former increasing by  $\sim 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ , namely ten times the deviation between the experimental data and the calculations performed with bond constraints. This observation is not particularly surprising since we used rigid  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  models which have

been optimized for fixed bond lengths, and vibrations described by classical mechanics do not reproduce quantum behaviors. However, we pointed out in a previous work that removing bond constraints did not degrade CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in carbonated hydroalcoholic solutions representative of brut-labeled champagnes [14], which suggests that diffusion coefficients should probably not be used as unique target property to assess the quality of molecular models devoted to carbonated hydroalcoholic mixtures. As commonly done for the validation of water models, a set of properties should be considered, like the thermodynamic properties analyzed in the present work.

The influence of the water model was also assessed by computing the thermodynamic properties of carbonated hydroalcoholic mixtures for six popular water models while keeping the EPM2 CO<sub>2</sub> model for all the simulations and constraining bonds (see Figure S2). The OPC water model minimizes the values of all thermodynamic properties and it is therefore confirmed as the best model to compute the properties of carbonated hydroalcoholic solutions. The TIP4P/2005 model is second in line and the TIP5P model leads to the worse results. Note that we have performed 15 additional simulations on a smallest system representative of carbonated water (1000 H<sub>2</sub>O + 5 CO<sub>2</sub>) to evaluate the effect on the results of the data storage frequency (multiplied by 100), of the cutoff distance (0.8 nm instead of 1.5 nm), and of the combining rules (arithmetic averages for Lennard-Jones pair diameters instead of geometric averages), but none of these alterations improved the results either.

#### 4. Conclusion

A set of 85 MD simulations has been analyzed to assess the ability of our model carbonated hydroalcoholic solutions to reproduce experimental viscosities, isothermal compressibilities, thermal expansivities, and heat capacities. At low EtOH concentrations (< 9% EtOH vol.), theoretical viscosities calculated from the Stokes-Einstein relation ( $\eta_{SE}$ ) overestimate the experimental viscosities whereas those derived from the determination of transverse current autocorrelation functions ( $\eta_0$ ) underestimate them. At the highest EtOH concentrations relevant for enological applications,  $\eta_{SE}$ 's match experimental measurements but  $\eta_0$ 's keep on underestimating them, a behavior confirmed by MD simulations carried out on carbonated hydroalcoholic solutions representative of brut-labeled champagnes.

Experimental isothermal compressibilities and heat capacities are the thermodynamic properties most accurately predicted by our model, provided that a correction is added to classical heat capacities to take into account molecular vibrations. The accuracy of thermal expansivities is sometimes satisfactory at the highest temperatures but significantly overestimate experimental measurements for all EtOH concentrations at low temperature. We noticed that thermal expansivities and heat capacities computed by differentiating the volume and the enthalpy of the systems are more accurate than their counterparts obtained by applying fluctuation formulas. This suggests that MD simulations at several pressures, a work that was beyond the scope of the present study, might help

getting more accurate isothermal compressibilities. Moreover, the replacement of CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O models, the removal of bond constraints, or the variation of computational details of MD simulations (eg, van der Waals cutoff distance and data storage frequency) did not improve the results.

These observations demonstrate the overall quality of the molecular model proposed in previous publications to describe carbonated hydroalcoholic solutions, and especially brut-labeled champagnes [14, 9]. This model can probably serve as benchmark for more sophisticated simulations dedicated to sparkling beverages (eg, fizzy waters, sodas, beers or champagnes) and for the investigation of how solvated species like sugars influence transport and thermodynamic properties of these multicomponent mixtures. However, we must recognize that few extensive sets of experimental data on transport or thermodynamic properties are available for carbonated beverages [28, 36, 5, 9] which makes extensive comparisons as a function of temperature or chemical composition hard to achieve, and we hope that the present work will stimulate experimental studies under temperature and pressure conditions relevant for the whole range of sparkling beverage applications.

## 5. Supplementary material

Average temperature, pressure, density, and CO<sub>2</sub> diffusion coefficients of MD simulations carried out at  $T = 281$  K and 289 K for EtOH concentrations up to 15% EtOH vol. (Table S1). Theoretical thermodynamic properties and viscosities of the 85 MD simulations (Tables S2-S4). Isothermal compressibilities and thermal expansion coefficients at 298.15 K and 1 bar interpolated from selected experimental data for seven EtOH concentrations (Table S5). Isothermal compressibilities and thermal expansion coefficients extrapolated at 298.15 K and 1 bar from lower-temperature theoretical data for seven EtOH concentrations (Table S6). Viscosities of carbonated hydroalcoholic solutions representative of a brut-labeled champagne for six water models, the EPM2 CO<sub>2</sub> model, and the OPLS-aa parameterization for EtOH (Figure S1). Influence of the water model on the thermodynamic properties of carbonated hydroalcoholic solutions representative of a brut-labeled champagne (Figure S2).

## 6. Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

## 7. Author Contributions

**David A. Bonhommeau:** Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Resources, Data curation, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition ; **Mohamed Ahmed Khairreh:** Formal

analysis, Investigation, Visualization ; **Gérard Liger-Belair**: Conceptualization, Writing - Original Draft, Project Administration, Funding acquisition.

## 8. Acknowledgments

The CINES national supercomputer center (project number A0090710987) and the regional computer center of Champagne-Ardenne (ROMEO) are warmly acknowledged for providing us with computer resources and technical support. M. A. K. is grateful to the “Grand Reims” and to the region Champagne-Ardenne for the allowance of a PhD grant.

## References

- [1] M. F. Neves, V. G. Trombin, F. F. Lopes, R. Kalaki, P. Milan, World consumption of beverages, Wageningen Academic Publishers, Wageningen, 2011. doi:10.3920/978-90-8686-739-4\_31.
- [2] G. Liger-Belair, C. Cilindre, Recent Progress in the Analytical Chemistry of Champagne and Sparkling Wines, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 14 (2021) 21–46.
- [3] A. Perret, D. A. Bonhommeau, G. Liger-Belair, T. Cours, A. Alijah, CO<sub>2</sub> Diffusion in Champagne Wines: A Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 1839–1847.
- [4] G. Liger-Belair, Effervescence in Champagne and Sparkling Wines: From Grape Harvest to Bubble Rise, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 226 (2017) 3–116.
- [5] D. A. Bonhommeau, A. Perret, J.-M. Nuzillard, C. Cilindre, T. Cours, A. Alijah, G. Liger-Belair, Unveiling the Interplay Between Diffusing CO<sub>2</sub> and Ethanol Molecules in Champagne Wines by Classical Molecular Dynamics and <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 4232–4237.
- [6] J. Lv, K. Ren, Y. Chen, CO<sub>2</sub> Diffusion in Various Carbonated Beverages: A Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. B* 122 (2018) 1655–1661.
- [7] M. W. Mahoney, W. L. Jorgensen, A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions, *J. Chem. Phys.* 112 (20) (2000) 8910–8922.
- [8] S. Izadi, R. Anandakrishnan, A. V. Onufriev, Building Water Models: A Different Approach, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 3863–3871.
- [9] M. Ahmed Khairah, M. Angot, C. Cilindre, G. Liger-Belair, D. A. Bonhommeau, Unveiling Carbon Dioxide and Ethanol Diffusion in Carbonated Water-Ethanol Mixtures by Molecular Dynamics Simulations, *Molecules* 26 (2021) 1711.

- [10] G. Liger-Belair, D. Cordier, J. Honvault, C. Cilindre, Unveiling CO<sub>2</sub> heterogeneous freezing plumes during champagne cork popping, *Sci. Rep.* 7 (2017) 10938.
- [11] G. S. Kell, Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0° to 150°C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale, *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975) 97–105.
- [12] M. Vedamuthu, S. Singh, G. W. Robinson, Properties of Liquid Water: Origin of the Density Anomalies, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2222–2230.
- [13] M. Vedamuthu, S. Singh, G. W. Robinson, Properties of Liquid Water. 4. The Isothermal Compressibility Minimum near 50°C, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9263–9267.
- [14] M. Ahmed Khairreh, G. Liger-Belair, D. A. Bonhommeau, Toward in Silico Prediction of CO<sub>2</sub> Diffusion in Champagne Wines, *ACS Omega* 6 (2021) 11231–11239.
- [15] J. G. Harris, K. H. Yung, Carbon Dioxide’s Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 12021–12024.
- [16] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11225–11236.
- [17] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma, The Missing Term In Effective Pair Potentials, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6269–6271.
- [18] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura, T. Head-Gordon, Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 9665–9678.
- [19] J. L. F. Abascal, C. Vega, A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 234505.
- [20] Y. Khalak, B. Baumeier, M. Karttunen, Improved general-purpose five-point model for water: TIP5P/2018, *J. Chem. Phys.* 149 (2018) 224507.
- [21] J. J. Potoff, J. I. Siepmann, Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen, *AIChE J.* 47 (2001) 1676–1682.
- [22] Z. Zhang, Z. Duan, An optimized molecular potential for carbon dioxide, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 214507.
- [23] S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.* 52 (1984) 255–268.

- [24] W. G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1695–1697.
- [25] M. Parrinello, Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method, *J. Appl. Phys.* 52 (12) (1981) 7182.
- [26] G. Tomasello, I. Armenia, G. Molla, The Protein Imager: a full-featured online molecular viewer interface with server-side HQ-rendering capabilities , *Bioinformatics* 36 (2020) 2909–2911.
- [27] B. J. Palmer, Transverse-current autocorrelation-function calculations of the shear viscosity for molecular liquids, *Phys. Rev. E* 49 (1994) 359–366.
- [28] G. Liger-Belair, E. Prost, M. Parmentier, P. Jeandet, J.-M. Nuzillard, Diffusion Coefficient of CO<sub>2</sub> Molecules as Determined by <sup>13</sup>C NMR in Various Carbonated Beverages, *J. Agric. Food Chem.* 51 (26) (2003) 7560–7563.
- [29] G. Liger-Belair, D. Topgaard, C. Voisin, P. Jeandet, Is the Wall of a Cellulose Fiber Saturated with Liquid Whether or Not Permeable with CO<sub>2</sub> Dissolved Molecules? Application to Bubble Nucleation in Champagne Wines, *Langmuir* 20 (2004) 4132–4138.
- [30] S. Uzel, M. A. Chappell, S. J. Payne, Modeling the Cycles of Growth and Detachment of Bubbles in Carbonated Beverages, *J. Phys. Chem. B* 110 (14) (2006) 7579–7586.
- [31] W. T. Lee, J. S. McKechnie, M. G. Devereux, Bubble nucleation in Stout Beers, *Phys. Rev. E* 83 (2011) 051609.
- [32] P. Vega Martinez, O. Enriquez, J. Rodriguez-Rodriguez, Some Topics on the Physics of Bubble Dynamics in Beer, *Beverages* 3 (2017) 38.
- [33] G. Liger-Belair, Carbon Dioxide in Bottled Carbonated Waters and Subsequent Bubble Nucleation under Standard Testing Condition, *J. Agric. Food Chem.* 67 (2019) 4560–4567.
- [34] W. Wagner, A. Pruß, The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31 (2002) 387.
- [35] D. Pečar, V. Doleček, Volumetric properties of ethanolwater mixtures under high temperatures and pressures, *Fluid Phase Equilib.* 230 (2005) 36–44.
- [36] G. Autret, G. Liger-Belair, J.-M. Nuzillard, M. Parmentier, A. Dubois de Montreynaud, P. Jeandet, B.-T. Doan, J.-C. Beloeil, Use of Magnetic Resonance Spectroscopy for the Investigation of the CO<sub>2</sub> Dissolved in Champagne and Sparkling Wines: a Nondestructive and Unintrusive Method, *Anal. Chim. Acta* 535 (1-2) (2005) 73–78.

## List of Figures

|   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | Viscosities of carbonated hydroalcoholic solutions as a function of temperature and alcoholic degree at a pressure of 1 bar. Theoretical viscosities are estimated by applying the Stokes-Einstein relation (SE, black circles) or by calculating TCAF's (red squares), and they are compared with experimental data (dashed blue lines) [9]. The system is composed of $4 \times 10^4$ OPC water molecules, 200 EPM2 CO <sub>2</sub> molecules and $n$ EtOH molecules described with the OPLS-aa force field, $n$ depending on the alcoholic degree. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 16 |
| 2 | Viscosities of carbonated hydroalcoholic solutions representative of a brut champagne with $\sim 12.4\%$ EtOH vol. as a function of temperature at a pressure of 1 bar. Theoretical viscosities are estimated by applying the Stokes-Einstein (SE, black circles) or by calculating TCAF's (red squares), and they are compared with experimental data (dashed blue lines) [9]. The OPC water model is combined with three CO <sub>2</sub> models (EPM2 [15], TraPPE [21], and ZD [22]) and the OPLS-aa force field parameterization for EtOH. Bonds are constrained or left free to vibrate (ie, not constrained denoted "nc"). Viscosities in panel a are reprinted (Adapted or Reprinted in part) with permission from Ref. [14]. Copyright 2021 American Chemical Society. . . . .                                                                                       | 17 |
| 3 | Isothermal compressibilities $\kappa_T$ (a), thermal expansion coefficients $\alpha_p$ (b and c), and heat capacities $C_p$ (d and e) of carbonated hydroalcoholic solutions as a function of temperature and alcoholic degree at a pressure of 1 bar. $\alpha_p$ and $C_p$ are calculated by applying fluctuation formulas (b and d) and by differentiating the volume and the enthalpy of the system with respect to temperature (c and e). In panels a to c, dotted lines are extrapolations of $\kappa_T$ and $\alpha_p$ derived from least-squares fits while, in panel d and e, they correspond to $C_p$ 's roughly corrected to take into account molecular vibrations. Experimental data on pure water [11, 34] are depicted as black dashed lines, and experimental data on water/ethanol mixtures at 25° C and 1 bar are represented as open symbols [35]. . . . . | 18 |
| 4 | Influence of CO <sub>2</sub> models and bond constraints on isothermal compressibilities $\kappa_T$ (a), thermal expansion coefficients $\alpha_p$ (b and c), and heat capacities $C_p$ (d and e) of carbonated hydroalcoholic solutions representative of brut-labeled champagnes ( $\sim 12.4\%$ EtOH vol.) as a function of temperature at a pressure of 1 bar [14]. $\alpha_p$ and $C_p$ are calculated by applying fluctuation formulas (b and d) and by differentiating the volume and the enthalpy of the system with respect to temperature (c and e). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 19 |
| 5 | Graphical abstract . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 20 |



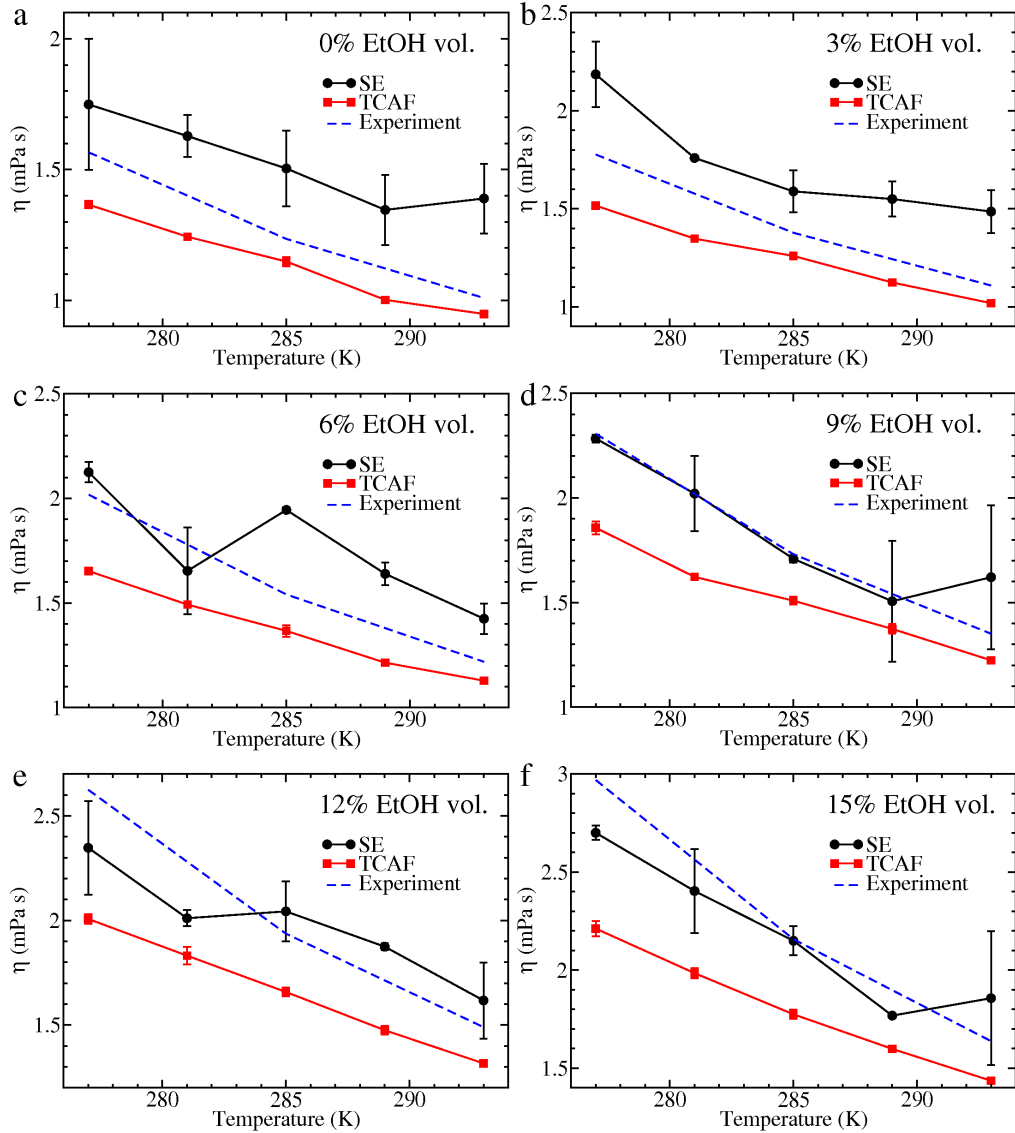


Figure 1: Viscosities of carbonated hydroalcoholic solutions as a function of temperature and alcoholic degree at a pressure of 1 bar. Theoretical viscosities are estimated by applying the Stokes-Einstein relation (SE, black circles) or by calculating TCAF's (red squares), and they are compared with experimental data (dashed blue lines) [9]. The system is composed of  $4 \times 10^4$  OPC water molecules, 200 EPM2 CO<sub>2</sub> molecules and  $n$  EtOH molecules described with the OPLS-aa force field,  $n$  depending on the alcoholic degree.

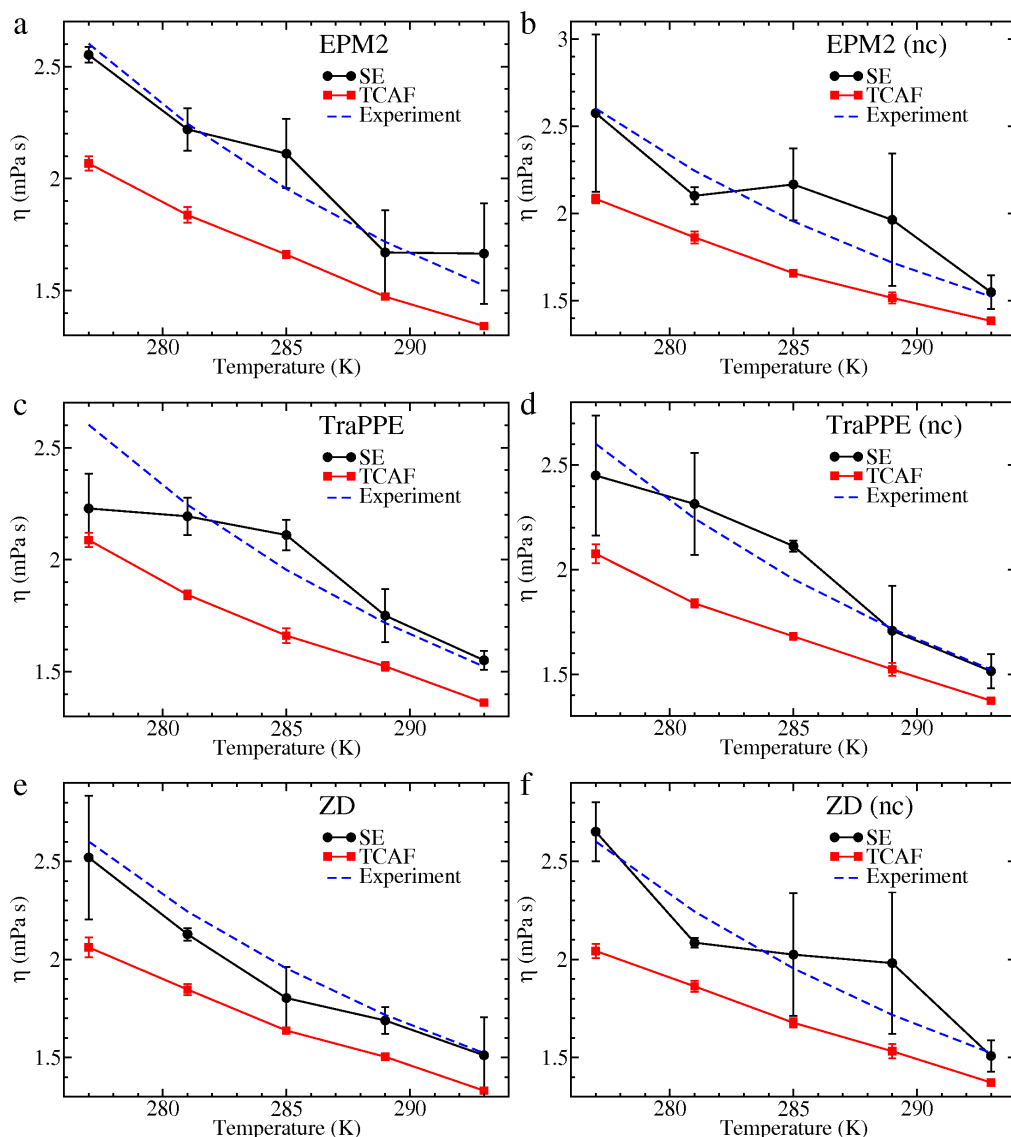


Figure 2: Viscosities of carbonated hydroalcoholic solutions representative of a brut champagne with  $\sim 12.4\%$  EtOH vol. as a function of temperature at a pressure of 1 bar. Theoretical viscosities are estimated by applying the Stokes-Einstein (SE, black circles) or by calculating TCAF's (red squares), and they are compared with experimental data (dashed blue lines) [9]. The OPC water model is combined with three  $\text{CO}_2$  models (EPM2 [15], TraPPE [21], and ZD [22]) and the OPLS-aa force field parameterization for EtOH. Bonds are constrained or left free to vibrate (ie, not constrained denoted "nc"). Viscosities in panel a are reprinted (Adapted or Reprinted in part) with permission from Ref. [14]. Copyright 2021 American Chemical Society.

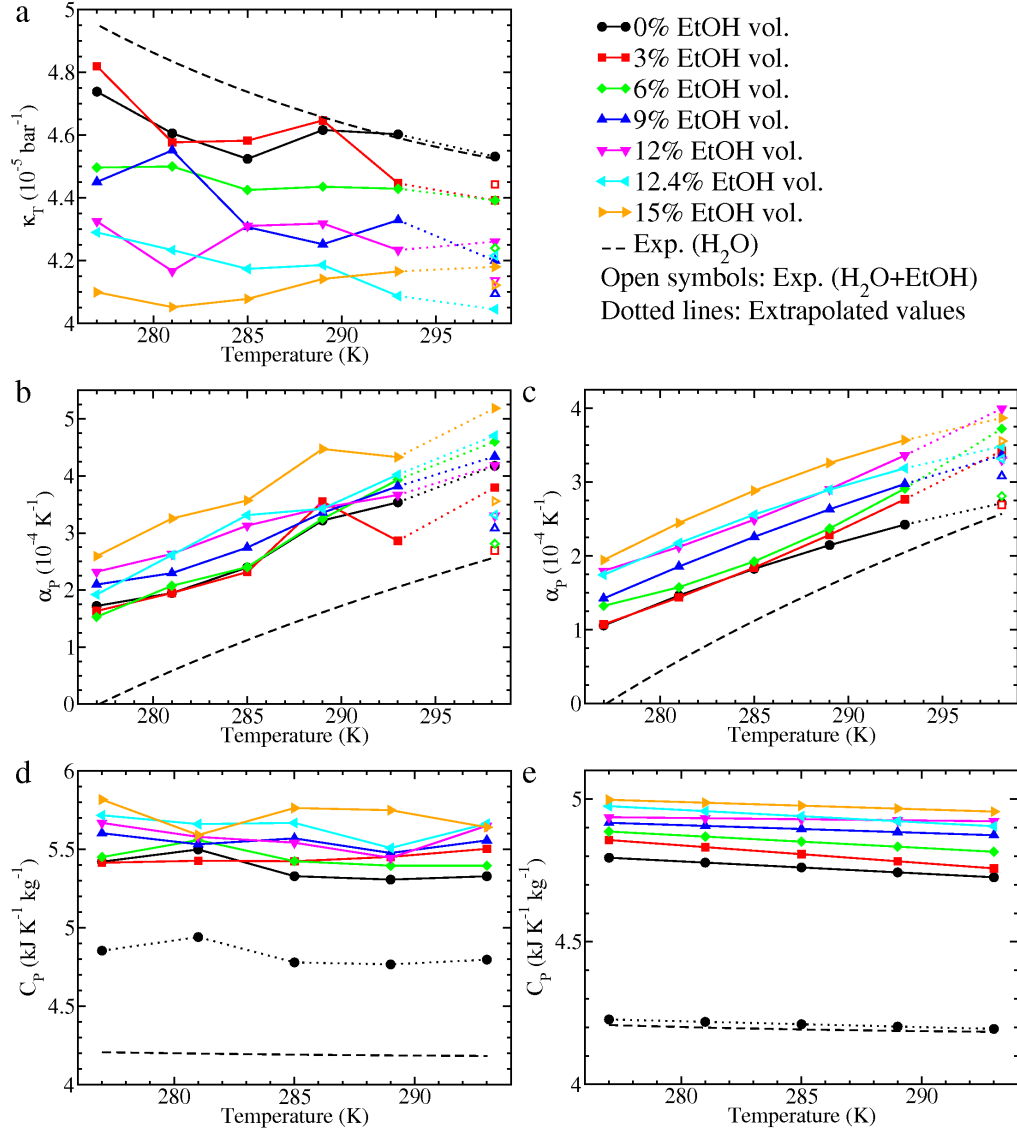


Figure 3: Isothermal compressibilities  $\kappa_T$  (a), thermal expansion coefficients  $\alpha_p$  (b and c), and heat capacities  $C_p$  (d and e) of carbonated hydroalcoholic solutions as a function of temperature and alcoholic degree at a pressure of 1 bar.  $\alpha_p$  and  $C_p$  are calculated by applying fluctuation formulas (b and d) and by differentiating the volume and the enthalpy of the system with respect to temperature (c and e). In panels a to c, dotted lines are extrapolations of  $\kappa_T$  and  $\alpha_p$  derived from least-squares fits while, in panel d and e, they correspond to  $C_p$ 's roughly corrected to take into account molecular vibrations. Experimental data on pure water [11, 34] are depicted as black dashed lines, and experimental data on water/ethanol mixtures at 25°C and 1 bar are represented as open symbols [35].

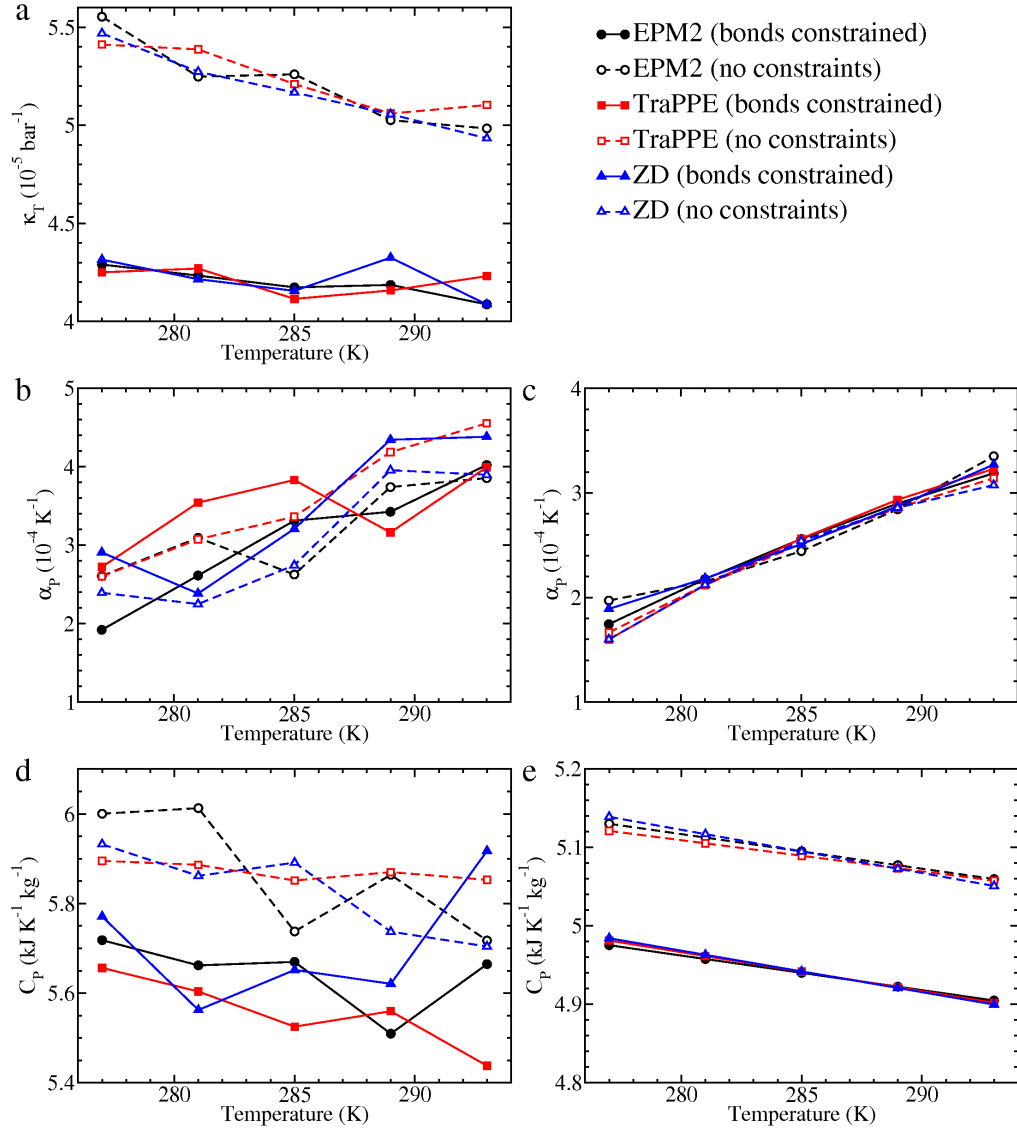


Figure 4: Influence of CO<sub>2</sub> models and bond constraints on isothermal compressibilities  $\kappa_T$  (a), thermal expansion coefficients  $\alpha_p$  (b and c), and heat capacities  $C_p$  (d and e) of carbonated hydroalcoholic solutions representative of brut-labeled champagnes ( $\sim 12.4\%$  EtOH vol.) as a function of temperature at a pressure of 1 bar [14].  $\alpha_p$  and  $C_p$  are calculated by applying fluctuation formulas (b and d) and by differentiating the volume and the enthalpy of the system with respect to temperature (c and e).

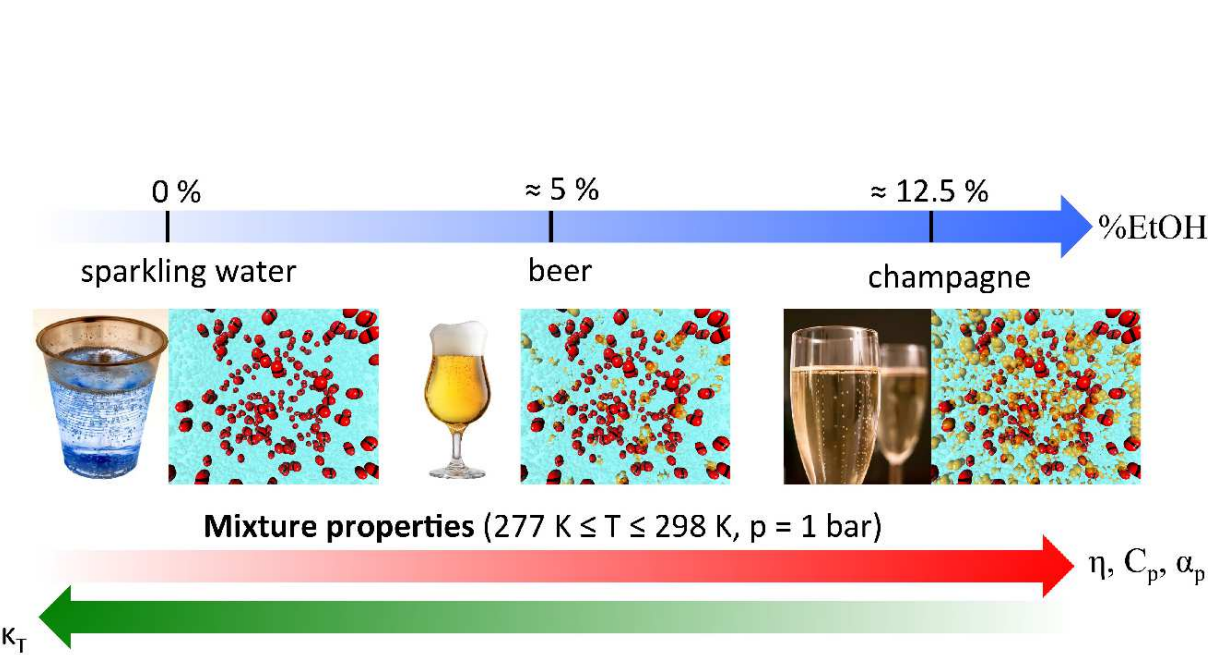


Figure 5: Graphical abstract

### 6.2.1 Informations complémentaires de l'article 3

#### Viscosity and thermodynamic properties of carbonated hydroalcoholic solutions for applications in sparkling beverages (supplementary material)

David A. Bonhommeau\*, Mohamed Ahmed Khairreh, Gérard Liger-Belair  
*Université de Reims Champagne Ardenne, CNRS, GSMA UMR 7331, 51100 Reims, France.*

---

#### Abstract

All the data used to plot the figures of the manuscript are collected in Tables S1-S6. Viscosities and thermodynamic properties of carbonated hydroalcoholic mixtures are depicted in Figures S1 and S2 for six water models, the EPM2 model for CO<sub>2</sub>, and the OPLS-aa parameterization of EtOH.

*Keywords:* molecular dynamics, carbonated beverages, heat capacity, isothermal compressibility, thermal expansion coefficient, viscosity.

---

---

\*Corresponding author, Email: david.bonhommeau@univ-reims.fr

Table S1: Average temperature, pressure, density, and CO<sub>2</sub> diffusion coefficients in carbonated hydroalcoholic mixtures at a pressure of 1 bar and temperatures of 281 K and 289 K for alcoholic degrees in between 0% EtOH vol. and 15% EtOH vol. by steps of 3% EtOH vol. These values are derived from MD simulations involving 40 000 H<sub>2</sub>O (OPC model [1]), 200 CO<sub>2</sub> (EPM2 model [2]), and *n* EtOH (OPLS-aa force field [3]) with all bonds constrained and *n* = 0 (0% EtOH vol.), 385 (3% EtOH vol.), 795 (6% EtOH vol.), 1232 (9% EtOH vol.), 1699 (12% EtOH vol.), and 2199 (15% EtOH vol.) [4]. CO<sub>2</sub> diffusion coefficients are evaluated by fitting the mean-squared displacement of CO<sub>2</sub> molecules to  $6Dt$ .

| EtOH (% vol.) | $\langle T \rangle$ (K) | $\langle p \rangle$ (bar) | $\langle \rho \rangle$ (kg m <sup>-3</sup> ) | $D_{\text{CO}_2}$ (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|---------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 0             | 281.000 ± 0.002         | 1.143 ± 0.066             | 1003.16 ± 0.03                               | 1.347 ± 0.065                                                        |
|               | 288.999 ± 0.002         | 1.205 ± 0.087             | 1001.70 ± 0.02                               | 1.676 ± 0.164                                                        |
| 3             | 280.999 ± 0.002         | 1.391 ± 0.120             | 998.50 ± 0.02                                | 1.247 ± 0.005                                                        |
|               | 289.000 ± 0.002         | 1.244 ± 0.063             | 997.03 ± 0.01                                | 1.456 ± 0.082                                                        |
| 6             | 281.001 ± 0.001         | 1.091 ± 0.058             | 994.20 ± 0.03                                | 1.327 ± 0.164                                                        |
|               | 289.000 ± 0.001         | 1.197 ± 0.046             | 992.66 ± 0.02                                | 1.376 ± 0.044                                                        |
| 9             | 281.001 ± 0.001         | 1.056 ± 0.040             | 990.36 ± 0.03                                | 1.085 ± 0.095                                                        |
|               | 289.002 ± 0.002         | 1.028 ± 0.074             | 988.57 ± 0.02                                | 1.498 ± 0.284                                                        |
| 12            | 280.998 ± 0.001         | 1.368 ± 0.091             | 986.69 ± 0.04                                | 1.091 ± 0.020                                                        |
|               | 289.000 ± 0.002         | 1.036 ± 0.045             | 984.72 ± 0.03                                | 1.203 ± 0.008                                                        |
| 15            | 280.999 ± 0.001         | 1.306 ± 0.045             | 983.35 ± 0.02                                | 0.913 ± 0.080                                                        |
|               | 289.002 ± 0.001         | 0.997 ± 0.096             | 981.10 ± 0.03                                | 1.276 ± 0.001                                                        |

Table S2: Theoretical thermodynamic properties and viscosities of carbonated hydroalcoholic mixtures at a pressure of 1 bar, temperatures ranging from 277 K to 293 K by steps of 4 K, and alcoholic degrees in between 0% EtOH vol. and 15% EtOH vol. by steps of 3% EtOH vol. These values are derived from MD simulations involving 40 000 H<sub>2</sub>O (OPC model [1]), 200 CO<sub>2</sub> (EPM2 model [2]), and *n* EtOH (OPLS-aa force field [3]) with all bonds constrained and *n* = 0 (0% EtOH vol.), 385 (3% EtOH vol.), 795 (6% EtOH vol.), 1232 (9% EtOH vol.), 1699 (12% EtOH vol.), and 2199 (15% EtOH vol.) [4].

| EtOH (% vol.) | <i>T</i> (K) | <i>C<sub>p</sub></i> (kJ K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ) |         | $\alpha_p$ (10 <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup> ) |         | $\kappa_T$ (10 <sup>-5</sup> bar <sup>-1</sup> ) | $\eta_{SE}$ (mPa s) | $\eta_0$ (mPa s) |
|---------------|--------------|-------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------|---------------------|------------------|
|               |              | Eq.(7c)                                                     | Eq.(4c) | Eq.(7b)                                        | Eq.(4b) |                                                  |                     |                  |
| 0             | 277          | 5.422                                                       | 4.795   | 1.721                                          | 1.060   | 4.739                                            | 1.749 ± 0.251       | 1.366 ± 0.015    |
|               | 281          | 5.500                                                       | 4.777   | 1.947                                          | 1.465   | 4.606                                            | 1.628 ± 0.081       | 1.243 ± 0.007    |
|               | 285          | 5.330                                                       | 4.760   | 2.396                                          | 1.827   | 4.525                                            | 1.504 ± 0.145       | 1.148 ± 0.018    |
|               | 289          | 5.308                                                       | 4.743   | 3.219                                          | 2.148   | 4.617                                            | 1.346 ± 0.134       | 1.002 ± 0.011    |
|               | 293          | 5.330                                                       | 4.726   | 3.537                                          | 2.426   | 4.603                                            | 1.390 ± 0.134       | 0.948 ± 0.002    |
| 3             | 277          | 5.416                                                       | 4.857   | 1.633                                          | 1.075   | 4.820                                            | 2.186 ± 0.167       | 1.516 ± 0.017    |
|               | 281          | 5.428                                                       | 4.832   | 1.948                                          | 1.439   | 4.577                                            | 1.759 ± 0.010       | 1.348 ± 0.009    |
|               | 285          | 5.425                                                       | 4.807   | 2.315                                          | 1.843   | 4.583                                            | 1.589 ± 0.108       | 1.260 ± 0.012    |
|               | 289          | 5.453                                                       | 4.782   | 3.552                                          | 2.287   | 4.647                                            | 1.550 ± 0.090       | 1.124 ± 0.007    |
|               | 293          | 5.504                                                       | 4.757   | 2.863                                          | 2.769   | 4.447                                            | 1.486 ± 0.109       | 1.019 ± 0.007    |
| 6             | 277          | 5.451                                                       | 4.886   | 1.530                                          | 1.326   | 4.497                                            | 2.125 ± 0.049       | 1.653 ± 0.016    |
|               | 281          | 5.560                                                       | 4.869   | 2.074                                          | 1.577   | 4.500                                            | 1.654 ± 0.208       | 1.492 ± 0.013    |
|               | 285          | 5.425                                                       | 4.851   | 2.402                                          | 1.926   | 4.426                                            | 1.945 ± 0.014       | 1.367 ± 0.028    |
|               | 289          | 5.397                                                       | 4.833   | 3.248                                          | 2.372   | 4.436                                            | 1.640 ± 0.055       | 1.215 ± 0.012    |
|               | 293          | 5.397                                                       | 4.815   | 3.932                                          | 2.914   | 4.429                                            | 1.425 ± 0.074       | 1.129 ± 0.006    |
| 9             | 277          | 5.604                                                       | 4.917   | 2.097                                          | 1.425   | 4.451                                            | 2.284 ± 0.019       | 1.858 ± 0.031    |
|               | 281          | 5.533                                                       | 4.906   | 2.297                                          | 1.857   | 4.552                                            | 2.021 ± 0.180       | 1.623 ± 0.008    |
|               | 285          | 5.571                                                       | 4.895   | 2.744                                          | 2.260   | 4.307                                            | 1.709 ± 0.019       | 1.509 ± 0.019    |
|               | 289          | 5.478                                                       | 4.884   | 3.356                                          | 2.633   | 4.253                                            | 1.506 ± 0.289       | 1.374 ± 0.024    |
|               | 293          | 5.558                                                       | 4.873   | 3.818                                          | 2.976   | 4.329                                            | 1.621 ± 0.344       | 1.224 ± 0.008    |
| 12            | 277          | 5.669                                                       | 4.937   | 2.321                                          | 1.799   | 4.326                                            | 2.348 ± 0.225       | 2.007 ± 0.024    |
|               | 281          | 5.580                                                       | 4.933   | 2.634                                          | 2.123   | 4.167                                            | 2.011 ± 0.039       | 1.832 ± 0.043    |
|               | 285          | 5.543                                                       | 4.930   | 3.130                                          | 2.492   | 4.311                                            | 2.044 ± 0.145       | 1.658 ± 0.022    |
|               | 289          | 5.447                                                       | 4.926   | 3.441                                          | 2.905   | 4.319                                            | 1.875 ± 0.016       | 1.475 ± 0.021    |
|               | 293          | 5.652                                                       | 4.922   | 3.667                                          | 3.364   | 4.234                                            | 1.618 ± 0.183       | 1.317 ± 0.015    |
| 15            | 277          | 5.818                                                       | 4.998   | 2.593                                          | 1.946   | 4.100                                            | 2.701 ± 0.036       | 2.212 ± 0.040    |
|               | 281          | 5.592                                                       | 4.987   | 3.254                                          | 2.448   | 4.052                                            | 2.404 ± 0.215       | 1.985 ± 0.027    |
|               | 285          | 5.764                                                       | 4.977   | 3.570                                          | 2.886   | 4.078                                            | 2.150 ± 0.074       | 1.775 ± 0.024    |
|               | 289          | 5.751                                                       | 4.967   | 4.474                                          | 3.260   | 4.142                                            | 1.768 ± 0.005       | 1.599 ± 0.008    |
|               | 293          | 5.642                                                       | 4.956   | 4.330                                          | 3.571   | 4.166                                            | 1.857 ± 0.341       | 1.436 ± 0.010    |



Table S3: Theoretical thermodynamic properties and viscosities of a carbonated hydroalcoholic mixture respecting the proportions of a brut-labeled champagne with  $\sim 12.4\%$  EtOH vol. at a pressure of 1 bar and temperatures ranging from 277 K to 293 K by steps of 4 K. These data are derived from MD simulations involving 40 000 H<sub>2</sub>O (OPC models [1]), 200 CO<sub>2</sub> (three models [2, 5, 6]), and 1760 EtOH (OPLS-aa force field [3]) with all bonds constrained or left free to vibrate (labeled “nc” for “no constraints”). Viscosities of the system combining H<sub>2</sub>O(OPC) and CO<sub>2</sub>(EPM2) with all bonds constrained are taken from previous simulations on brut-labeled champagnes [7].

| Water model | $T$ (K) | $C_p$ (kJ K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ) |         | $\alpha_p$ (10 <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup> ) |         | $\kappa_T$ (10 <sup>-5</sup> bar <sup>-1</sup> ) | $\eta_{SE}$ (mPa s) | $\eta_0$ (mPa s)  |
|-------------|---------|----------------------------------------------|---------|------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------|---------------------|-------------------|
|             |         | Eq.(7c)                                      | Eq.(4c) | Eq.(7b)                                        | Eq.(4b) |                                                  |                     |                   |
| EPM2        | 277     | 5.718                                        | 4.975   | 1.922                                          | 1.746   | 4.290                                            | 2.552 $\pm$ 0.035   | 2.068 $\pm$ 0.033 |
|             | 281     | 5.662                                        | 4.958   | 2.615                                          | 2.177   | 4.234                                            | 2.220 $\pm$ 0.095   | 1.838 $\pm$ 0.036 |
|             | 285     | 5.670                                        | 4.940   | 3.314                                          | 2.561   | 4.174                                            | 2.112 $\pm$ 0.155   | 1.661 $\pm$ 0.016 |
|             | 289     | 5.510                                        | 4.923   | 3.427                                          | 2.898   | 4.186                                            | 1.670 $\pm$ 0.189   | 1.473 $\pm$ 0.001 |
|             | 293     | 5.665                                        | 4.905   | 4.024                                          | 3.189   | 4.087                                            | 1.665 $\pm$ 0.225   | 1.342 $\pm$ 0.014 |
| EPM2 (nc)   | 277     | 6.000                                        | 5.130   | 2.609                                          | 1.972   | 5.554                                            | 2.576 $\pm$ 0.453   | 2.084 $\pm$ 0.026 |
|             | 281     | 6.013                                        | 5.113   | 3.095                                          | 2.153   | 5.248                                            | 2.102 $\pm$ 0.048   | 1.863 $\pm$ 0.035 |
|             | 285     | 5.738                                        | 5.095   | 2.627                                          | 2.444   | 5.260                                            | 2.167 $\pm$ 0.207   | 1.658 $\pm$ 0.016 |
|             | 289     | 5.864                                        | 5.077   | 3.742                                          | 2.844   | 5.027                                            | 1.964 $\pm$ 0.381   | 1.516 $\pm$ 0.033 |
|             | 293     | 5.717                                        | 5.060   | 3.856                                          | 3.351   | 4.984                                            | 1.548 $\pm$ 0.097   | 1.384 $\pm$ 0.020 |
| TraPPE      | 277     | 5.656                                        | 4.981   | 2.723                                          | 1.600   | 4.251                                            | 2.229 $\pm$ 0.157   | 2.088 $\pm$ 0.032 |
|             | 281     | 5.604                                        | 4.962   | 3.544                                          | 2.119   | 4.270                                            | 2.194 $\pm$ 0.084   | 1.844 $\pm$ 0.020 |
|             | 285     | 5.525                                        | 4.942   | 3.833                                          | 2.565   | 4.115                                            | 2.110 $\pm$ 0.069   | 1.662 $\pm$ 0.034 |
|             | 289     | 5.560                                        | 4.922   | 3.164                                          | 2.935   | 4.158                                            | 1.751 $\pm$ 0.119   | 1.524 $\pm$ 0.019 |
|             | 293     | 5.438                                        | 4.902   | 3.995                                          | 3.232   | 4.231                                            | 1.551 $\pm$ 0.043   | 1.363 $\pm$ 0.015 |
| TraPPE (nc) | 277     | 5.895                                        | 5.121   | 2.604                                          | 1.667   | 5.412                                            | 2.450 $\pm$ 0.287   | 2.076 $\pm$ 0.045 |
|             | 281     | 5.886                                        | 5.105   | 3.076                                          | 2.119   | 5.388                                            | 2.315 $\pm$ 0.245   | 1.839 $\pm$ 0.021 |
|             | 285     | 5.851                                        | 5.089   | 3.364                                          | 2.516   | 5.211                                            | 2.113 $\pm$ 0.028   | 1.681 $\pm$ 0.009 |
|             | 289     | 5.870                                        | 5.074   | 4.188                                          | 2.857   | 5.061                                            | 1.709 $\pm$ 0.216   | 1.524 $\pm$ 0.031 |
|             | 293     | 5.853                                        | 5.058   | 4.555                                          | 3.141   | 5.104                                            | 1.515 $\pm$ 0.081   | 1.374 $\pm$ 0.014 |
| ZD          | 277     | 5.771                                        | 4.984   | 2.909                                          | 1.891   | 4.315                                            | 2.520 $\pm$ 0.315   | 2.062 $\pm$ 0.052 |
|             | 281     | 5.563                                        | 4.963   | 2.386                                          | 2.183   | 4.216                                            | 2.129 $\pm$ 0.032   | 1.847 $\pm$ 0.029 |
|             | 285     | 5.652                                        | 4.942   | 3.209                                          | 2.510   | 4.156                                            | 1.804 $\pm$ 0.160   | 1.638 $\pm$ 0.009 |
|             | 289     | 5.621                                        | 4.921   | 4.345                                          | 2.873   | 4.326                                            | 1.689 $\pm$ 0.069   | 1.504 $\pm$ 0.011 |
|             | 293     | 5.917                                        | 4.900   | 4.383                                          | 3.272   | 4.087                                            | 1.512 $\pm$ 0.195   | 1.331 $\pm$ 0.011 |
| ZD (nc)     | 277     | 5.932                                        | 5.139   | 2.394                                          | 1.600   | 5.470                                            | 2.652 $\pm$ 0.151   | 2.044 $\pm$ 0.036 |
|             | 281     | 5.862                                        | 5.117   | 2.250                                          | 2.122   | 5.273                                            | 2.086 $\pm$ 0.025   | 1.863 $\pm$ 0.030 |
|             | 285     | 5.891                                        | 5.095   | 2.746                                          | 2.541   | 5.168                                            | 2.025 $\pm$ 0.313   | 1.678 $\pm$ 0.023 |
|             | 289     | 5.737                                        | 5.073   | 3.957                                          | 2.859   | 5.057                                            | 1.982 $\pm$ 0.361   | 1.532 $\pm$ 0.037 |
|             | 293     | 5.704                                        | 5.051   | 3.899                                          | 3.076   | 4.934                                            | 1.508 $\pm$ 0.080   | 1.373 $\pm$ 0.013 |

Table S4: Theoretical thermodynamic properties and viscosities of a carbonated hydroalcoholic mixture respecting the proportions of a brut-labeled champagne with  $\sim 12.4\%$  EtOH vol. at a pressure of 1 bar and temperatures ranging from 277 K to 293 K by steps of 4 K. These data are derived from MD simulations involving 40 000 H<sub>2</sub>O (five water models [8, 9, 10, 11, 12]), 200 CO<sub>2</sub> (EPM2 model [2]), and 1760 EtOH (OPLS-aa force field [3]) with all bonds constrained. Viscosities of the systems combining H<sub>2</sub>O(TIP4P/2005) and CO<sub>2</sub>(EPM2) are taken from previous simulations on brut-labeled champagnes [7].

| Water model | $T$ (K) | $C_p$ (kJ K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )<br>Eq.(7c) | $\alpha_p$ (10 <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup> )<br>Eq.(4c) | $\alpha_p$ (10 <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup> )<br>Eq.(7b) | $\alpha_p$ (10 <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup> )<br>Eq.(4b) | $\kappa_T$ (10 <sup>-5</sup> bar <sup>-1</sup> )<br>Eq.(7a) | $\eta_{SE}$ (mPa s) | $\eta_0$ (mPa s)  |
|-------------|---------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|
| SPC/E       | 277     | 5.726                                                   | 5.032                                                     | 6.270                                                     | 4.979                                                     | 4.288                                                       | 1.716 $\pm$ 0.041   | 1.530 $\pm$ 0.008 |
|             | 281     | 5.665                                                   | 5.018                                                     | 6.532                                                     | 5.473                                                     | 4.318                                                       | 1.531 $\pm$ 0.102   | 1.387 $\pm$ 0.017 |
|             | 285     | 5.629                                                   | 5.005                                                     | 6.146                                                     | 5.825                                                     | 4.299                                                       | 1.506 $\pm$ 0.244   | 1.269 $\pm$ 0.021 |
|             | 289     | 5.732                                                   | 4.991                                                     | 6.900                                                     | 6.038                                                     | 4.455                                                       | 1.277 $\pm$ 0.037   | 1.146 $\pm$ 0.016 |
|             | 293     | 5.512                                                   | 4.977                                                     | 6.702                                                     | 6.110                                                     | 4.480                                                       | 1.123 $\pm$ 0.015   | 1.053 $\pm$ 0.005 |
| TIP4P-Ew    | 277     | 5.951                                                   | 5.259                                                     | 4.730                                                     | 3.120                                                     | 4.375                                                       | 2.023 $\pm$ 0.042   | 1.819 $\pm$ 0.038 |
|             | 281     | 5.854                                                   | 5.231                                                     | 4.321                                                     | 3.551                                                     | 4.344                                                       | 1.698 $\pm$ 0.179   | 1.616 $\pm$ 0.023 |
|             | 285     | 5.724                                                   | 5.202                                                     | 4.534                                                     | 3.962                                                     | 4.297                                                       | 1.374 $\pm$ 0.090   | 1.431 $\pm$ 0.016 |
|             | 289     | 5.872                                                   | 5.173                                                     | 5.073                                                     | 4.352                                                     | 4.369                                                       | 1.470 $\pm$ 0.164   | 1.287 $\pm$ 0.004 |
|             | 293     | 5.787                                                   | 5.145                                                     | 5.630                                                     | 4.722                                                     | 4.548                                                       | 1.343 $\pm$ 0.137   | 1.163 $\pm$ 0.003 |
| TIP4P/2005  | 277     | 6.019                                                   | 5.224                                                     | 2.684                                                     | 2.320                                                     | 4.246                                                       | 2.240 $\pm$ 0.129   | 2.191 $\pm$ 0.052 |
|             | 281     | 5.683                                                   | 5.202                                                     | 3.782                                                     | 2.659                                                     | 4.213                                                       | 2.443 $\pm$ 0.191   | 1.877 $\pm$ 0.012 |
|             | 285     | 5.899                                                   | 5.179                                                     | 2.724                                                     | 3.034                                                     | 4.353                                                       | 1.960 $\pm$ 0.103   | 1.686 $\pm$ 0.006 |
|             | 289     | 5.745                                                   | 5.157                                                     | 4.449                                                     | 3.444                                                     | 4.357                                                       | 1.678 $\pm$ 0.012   | 1.543 $\pm$ 0.024 |
|             | 293     | 5.726                                                   | 5.134                                                     | 4.705                                                     | 3.889                                                     | 4.236                                                       | 1.672 $\pm$ 0.305   | 1.381 $\pm$ 0.012 |
| TIP5P       | 277     | 8.495                                                   | 7.624                                                     | 5.592                                                     | 4.084                                                     | 4.833                                                       | 1.861 $\pm$ 0.019   | 2.258 $\pm$ 0.042 |
|             | 281     | 8.358                                                   | 7.464                                                     | 6.308                                                     | 4.915                                                     | 4.987                                                       | 1.580 $\pm$ 0.031   | 1.842 $\pm$ 0.031 |
|             | 285     | 7.981                                                   | 7.305                                                     | 7.016                                                     | 5.750                                                     | 5.120                                                       | 1.407 $\pm$ 0.155   | 1.545 $\pm$ 0.014 |
|             | 289     | 7.909                                                   | 7.145                                                     | 8.021                                                     | 6.589                                                     | 5.274                                                       | 1.105 $\pm$ 0.093   | 1.264 $\pm$ 0.011 |
|             | 293     | 7.605                                                   | 6.986                                                     | 8.281                                                     | 7.430                                                     | 5.524                                                       | 1.144 $\pm$ 0.011   | 1.064 $\pm$ 0.011 |
| TIP5P/2018  | 277     | 6.265                                                   | 5.783                                                     | 4.055                                                     | 2.798                                                     | 4.305                                                       | 2.301 $\pm$ 0.037   | 2.133 $\pm$ 0.031 |
|             | 281     | 6.495                                                   | 5.725                                                     | 4.282                                                     | 3.384                                                     | 4.313                                                       | 1.799 $\pm$ 0.104   | 1.852 $\pm$ 0.012 |
|             | 285     | 6.353                                                   | 5.668                                                     | 5.247                                                     | 3.886                                                     | 4.245                                                       | 1.575 $\pm$ 0.123   | 1.618 $\pm$ 0.011 |
|             | 289     | 6.396                                                   | 5.611                                                     | 4.546                                                     | 4.302                                                     | 4.315                                                       | 1.532 $\pm$ 0.034   | 1.426 $\pm$ 0.009 |
|             | 293     | 6.140                                                   | 5.554                                                     | 5.482                                                     | 4.634                                                     | 4.492                                                       | 1.248 $\pm$ 0.039   | 1.270 $\pm$ 0.004 |

Table S5: Isothermal compressibilities and thermal expansion coefficients at 298.15 K and 1 bar interpolated linearly from Pečar's work [13]. No value is provided at 0% EtOH vol. since the smaller mole fraction considered by Pečar and Doleček is  $x_{\text{EtOH}} = 0.0030$ .

| EtOH (% vol.) | $x_{\text{EtOH}}^1$ | $\alpha_p$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) | $\kappa_T$ ( $10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ ) |
|---------------|---------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|
| 3             | 0.0094              | 2.693                                   | 4.443                                     |
| 6             | 0.0193              | 2.812                                   | 4.240                                     |
| 9             | 0.0295              | 3.081                                   | 4.095                                     |
| 12            | 0.0403              | 3.302                                   | 4.138                                     |
| 12.4          | 0.0418              | 3.317                                   | 4.216                                     |
| 15            | 0.0515              | 3.558                                   | 4.122                                     |

<sup>1</sup>Mole fractions are computed by using  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{EtOH}$  densities at  $25^\circ\text{C}$ , namely  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 997.04 \text{ kg m}^{-3}$  and  $\rho_{\text{EtOH}} = 784.95 \text{ kg m}^{-3}$ .

Table S6: Isothermal compressibilities and thermal expansion coefficients extrapolated at 298.15 K and 1 bar from lower-temperature theoretical data (see Figure 3 of the manuscript).

| EtOH (% vol.) | $\kappa_T$ ( $10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ )<br>Fig. 3a | $\alpha_p$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )<br>Fig. 3b | Fig. 3c |
|---------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------|
| 0             | 4.532                                                | 4.176                                              | 2.715   |
| 3             | 4.392                                                | 3.799                                              | 3.425   |
| 6             | 4.392                                                | 4.603                                              | 3.725   |
| 9             | 4.200                                                | 4.342                                              | 3.364   |
| 12            | 4.261                                                | 4.189                                              | 3.997   |
| 12.4          | 4.045                                                | 4.710                                              | 3.486   |
| 15            | 4.181                                                | 5.187                                              | 3.870   |

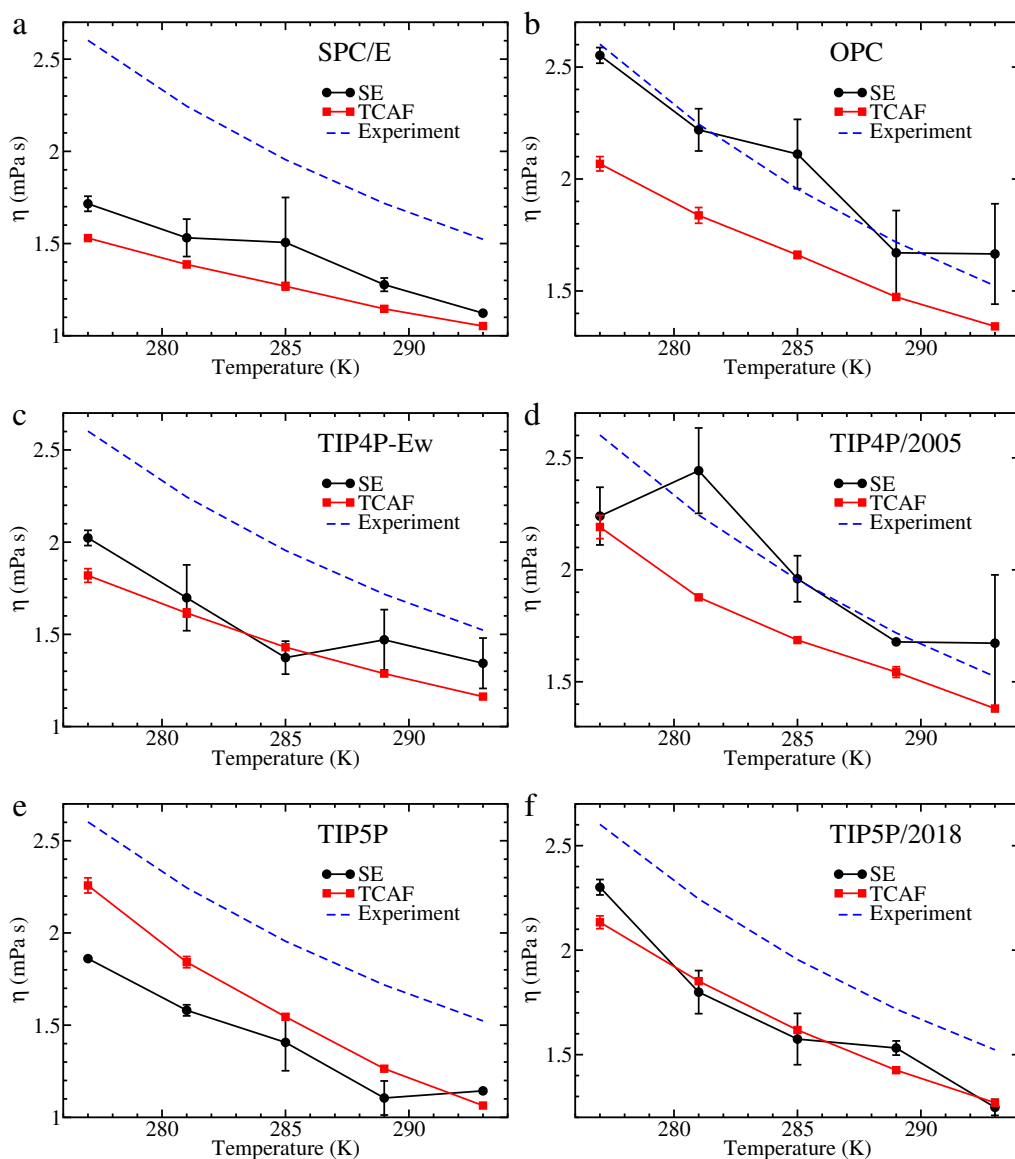


Figure S1: Viscosities of carbonated hydroalcoholic solutions representative of a brut-labeled champagne with  $\sim 12.4\%$  EtOH vol. as a function of temperature at a pressure of 1 bar. The theoretical viscosities are estimated by applying the Stokes-Einstein formula (SE, black circles) or by calculating TCAF's (red squares), and they are compared with experimental data (dashed blue lines) [4]. Six water models (SPC/E [8], OPC [1], TIP4P-Ew [9], TIP4P/2005 [10], TIP5P [11], TIP5P/2018 [12]) are combined with the EPM2 model for  $\text{CO}_2$  and the OPLS-aa force field parameterization for EtOH. All bonds are constrained. Viscosities in panel b are reprinted (Adapted or Reprinted in part) with permission from Ref. [7]. Copyright 2021 American Chemical Society.

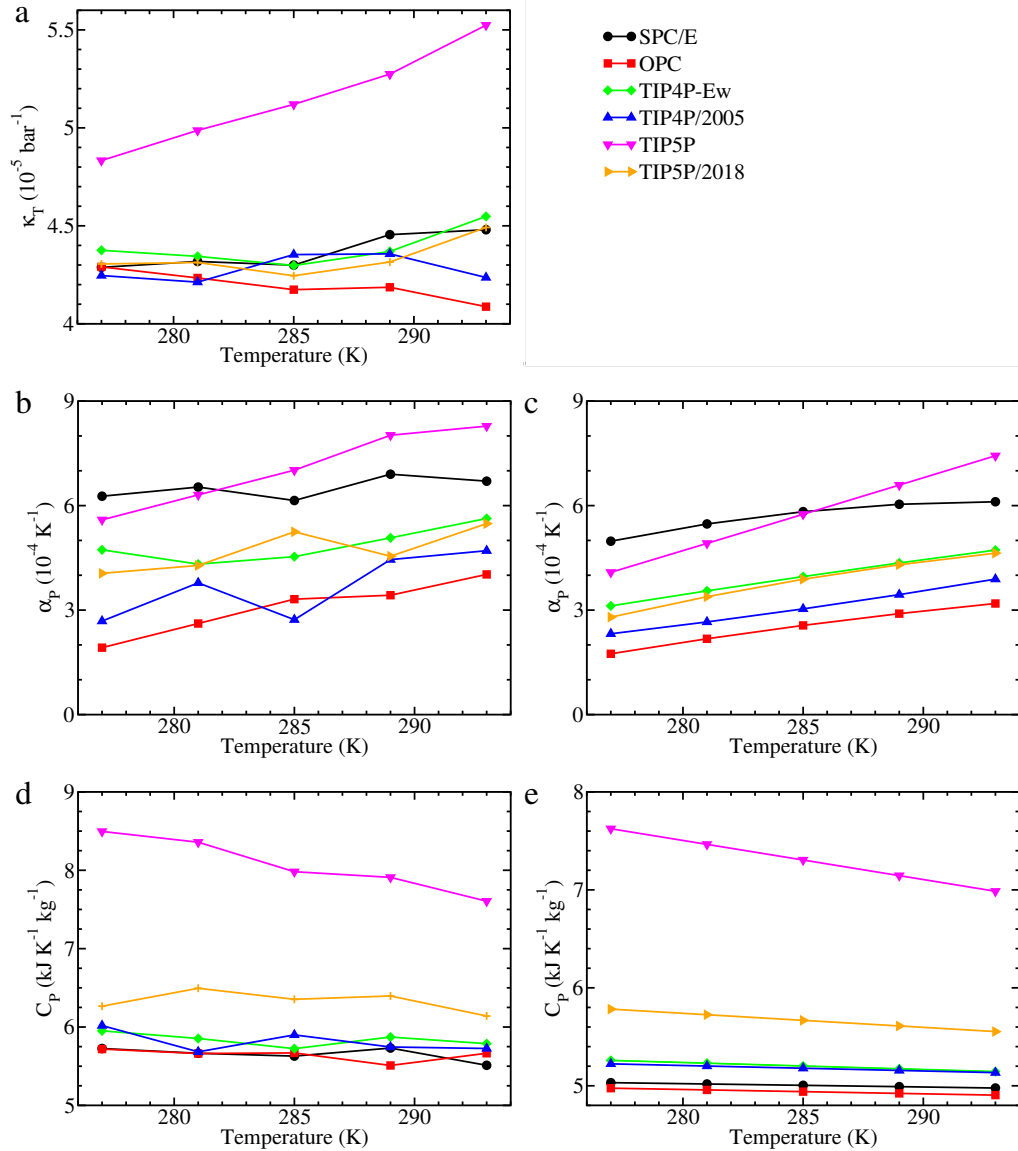


Figure S2: Influence of the water model on isothermal compressibilities  $\kappa_T$  (a), thermal expansion coefficients  $\alpha_p$  (b and c), and heat capacities  $C_p$  (d and e) of a carbonated hydroalcoholic solution representative of a brut-labeled champagne with ~12.4% EtOH vol. as a function of temperature at a pressure of 1 bar.  $\alpha_p$  and  $C_p$  are calculated by applying fluctuation formulas (b and d) and by differentiating the volume and the enthalpy of the system with respect to temperature (c and e).

## References

- [1] S. Izadi, R. Anandakrishnan, A. V. Onufriev, Building Water Models: A Different Approach, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 3863–3871.
- [2] J. G. Harris, K. H. Yung, Carbon Dioxide’s Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 12021–12024.
- [3] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11225–11236.
- [4] M. Ahmed Khairreh, M. Angot, C. Cilindre, G. Liger-Belair, D. A. Bonhommeau, Unveiling Carbon Dioxide and Ethanol Diffusion in Carbonated Water-Ethanol Mixtures by Molecular Dynamics Simulations, *Molecules* 26 (2021) 1711.
- [5] J. J. Potoff, J. I. Siepmann, Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen, *AIChE J.* 47 (2001) 1676–1682.
- [6] Z. Zhang, Z. Duan, An optimized molecular potential for carbon dioxide, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 214507.
- [7] M. Ahmed Khairreh, G. Liger-Belair, D. A. Bonhommeau, Toward in Silico Prediction of CO<sub>2</sub> Diffusion in Champagne Wines, *ACS Omega* 6 (2021) 11231–11239.
- [8] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma, The Missing Term In Effective Pair Potentials, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6269–6271.
- [9] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura, T. Head-Gordon, Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 9665–9678.
- [10] J. L. F. Abascal, C. Vega, A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 234505.
- [11] M. W. Mahoney, W. L. Jorgensen, A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions, *J. Chem. Phys.* 112 (20) (2000) 8910–8922.
- [12] Y. Khalak, B. Baumeier, M. Karttunen, Improved general-purpose five-point model for water: TIP5P/2018, *J. Chem. Phys.* 149 (2018) 224507.
- [13] D. Pečar, V. Doleček, Volumetric properties of ethanolwater mixtures under high temperatures and pressures, *Fluid Phase Equilib.* 230 (2005) 36–44.



## Conclusion et perspectives

Au cours de mes trois années de thèse, j'ai contribué à l'étude des propriétés physico-chimiques de boissons carbonatées, et en particulier de vins de Champagne, en fonction de leur température et de leur degré alcoolique. Bien que des tables alcoolométriques existent pour les solutions hydroalcooliques, elles regroupent le plus souvent des valeurs expérimentales de masses volumiques de ces mélanges binaires eau/éthanol en fonction de la température et de fractions massiques, volumiques ou molaires d'éthanol. Mon travail a permis de montrer que des simulations de dynamique moléculaire permettent d'accéder à un grand nombre d'autres propriétés des boissons carbonatées, qu'elles soient de transport (viscosités et coefficients de diffusion) ou thermodynamiques (capacités calorifiques, coefficients de dilatation thermique, compressibilités isothermes), certaines de ces propriétés pouvant être déterminées à l'aide de plusieurs méthodes. Par exemple, les coefficients de diffusion du  $\text{CO}_2$  peuvent être évalués à partir du calcul du déplacement carré moyen de cette molécule, en appliquant la formule de Green-Kubo appropriée, ou à partir de la formule de Stokes-Einstein pourvu qu'une valeur du rayon hydrodynamique du  $\text{CO}_2$  et de la viscosité du mélange, qui peut être estimée théoriquement en calculant la fonction d'autocorrélation des courants transverses, soient connues.

Par ailleurs, l'apport des simulations de dynamique moléculaire ne se limite pas seulement à la reproduction ou à la prédiction de propriétés qui pourraient être mesurées expérimentalement. Elles permettent aussi l'étude de la structure intime du mélange en fonction de paramètres macroscopiques du système (température, pression, ou volume) ou celle de mécanismes réactionnels. Dans le cas des solutions hydroalcooliques carbonatées considérées dans ma thèse, aucune réaction chimique n'est à l'œuvre mais les arrangements des molécules peuvent être partiellement caractérisés par le dénombrement de liaisons hydrogène et l'utilisation de paramètres d'ordre tétraédriques. Le couplage de ces analyses à la connaissance de la philosophie des modèles moléculaires utilisés (eg, paramètres ajustés par les auteurs du modèle et propriétés cibles sélectionnées) m'a permis de concevoir un modèle global fiable pour des solutions hydroalcooliques carbonatées de compositions chimiques proches de celles de boissons effervescentes (< 15% EtOH vol.).

Cependant, les vins de Champagne, comme toutes les boissons carbonatées (ie, eaux pétillantes, sodas, colas, bières, et vins effervescents) contiennent un grand nombre de molécules allant des ions monoatomiques aux protéines ou acides aminés en passant par



des composés organiques volatils ou des sucres. Une extension possible du travail développé dans le cadre de ma thèse serait d'étudier l'influence de la concentration en sucre sur les valeurs des coefficients de diffusion du  $\text{CO}_2$  dans les vins de Champagne, ces concentrations pouvant varier de  $0 \text{ g L}^{-1}$  à près de  $50 \text{ g L}^{-1}$  pour les champagnes doux. Rajouter le sucre imposerait aussi l'ajout de molécules moins abondantes que l'eau ou l'éthanol mais présentes en concentrations non négligeables dans les vins de Champagne, telles que le glycérol ( $\sim 5 \text{ g L}^{-1}$ ) ou les acides tartrique et lactique ( $\sim 3 - 4 \text{ g L}^{-1}$ ). Le mélange ternaire  $\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH} + \text{CO}_2$  deviendrait donc bien plus complexe et on pourrait envisager de calculer des coefficients de diffusion de Fick ou de Maxwell-Stefan propres aux mélanges complexes, quitte à comparer les résultats obtenus aux approches plus traditionnelles empruntées aux fluides simples (ie, calcul du déplacement carré moyen ou de la formule de Green-Kubo pour la diffusion). Cette étude permettrait in fine de caractériser les propriétés de transport et thermodynamiques de larges classes de boissons carbonatées et éventuellement de les regrouper dans une base de données utile à la profession.

Au delà de la simple étude des propriétés physico-chimiques du liquide, on peut se rappeler que la diffusion du  $\text{CO}_2$  dans les vins de Champagne est aussi impliquée dans la formation des bulles de  $\text{CO}_2$  par nucléation hétérogène. Le  $\text{CO}_2$  dissous dans le liquide peut en effet traverser la paroi de fibres de cellulose, initialement présentes sur la paroi du verre avant le versement du liquide, et s'accumuler dans une bulle en formation au centre du lumen de la fibre. Lorsque cette bulle a suffisamment grossi pour atteindre le bord de la fibre, elle est en partie libérée dans le liquide et remonte dans le verre sous l'effet de la poussée d'Archimède. L'étude de la diffusion dans le liquide champagne était un préalable nécessaire à celle dans la fibre de cellulose dont la paroi est un polymère de molécules de glucose. L'idée serait donc d'évaluer le coefficient de diffusion transverse du  $\text{CO}_2$  lors de sa traversée de la paroi de la fibre de cellulose et de le comparer à des estimations expérimentales faites par le passé [119].

En plus de tous ces projets liés aux propriétés de transport ou thermodynamiques des boissons effervescentes, un modèle moléculaire réaliste de ces boissons permettrait aussi d'étudier la dynamique d'évaporation des gouttelettes produites après l'éclatement des bulles de  $\text{CO}_2$  au niveau de la surface libre du liquide [30] ou la solubilité des différentes espèces présentes dans les vins de Champagne. De nombreux axes de recherche en lien avec l'effervescence et les boissons carbonatées, dont les vins de Champagne en sont un prestigieux ambassadeur, restent encore à explorer théoriquement, notamment par des simulations de dynamique moléculaire, que ce soit au moyen de champs de forces non réactifs comme dans ma thèse ou de champs de forces réactifs.





# BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Liger-Belair. *Un monde de bulles : le champagne ou la science de l'effervescence*. Ellipses, Paris, 2020.
- [2] G. Liger-Belair. The Physics and Chemistry behind the Bubbling Properties of Champagne and Sparkling Wines : A State-of-the-Art Review. *J. Agric. Food Chem.*, 53(8) :2788–2802, 2005.
- [3] H. Alexandre and M. Guilloux-Benatier. Yeast autolysis in sparkling wine – a review. *Aust. J. Grape Wine Res*, 12(2) :119–127, 2006.
- [4] H. Alexandre. Yeasts and sparkling wine production. In *Yeasts in the Production of Wine*, pages 395–432. Springer, New York, 2019.
- [5] G. Liger-Belair, D. Carvajal-Perez, C. Cilindre, J. Facque, M. Brevot, F. Litoux-Desrues, V. Chaperon, and R. Geoffroy. Evidence for moderate losses of dissolved CO<sub>2</sub> during aging on lees of a champagne prestige cuvee. *J. Food Eng.*, 233 :40–48, 2018.
- [6] G. Liger-Belair and J. Rochard. *Les vins effervescents : du terroir à la bulle*. Dunod, Paris, 2008.
- [7] B. Duteurtre. *Le champagne : de la tradition à la science*. Lavoisier, Paris, 2016.
- [8] G. Liger-Belair. How Many Bubbles in Your Glass of Bubbly ? *J. Phys. Chem. B*, 118(11) :3156–3163, 2014.
- [9] CIVC. Comité Interprofessionnel du Vin de Champagne, 2020. [www.champagne.fr](http://www.champagne.fr).
- [10] A. Dussaud. *Etude des proprietes de surface statiques et dynamiques de solutions alcooliques de proteines : application a la stabilite des mousses de boissons alcoolisees*. Phd thesis, ENSIAA (Massy, Essonne), France, 1993.

- [11] A.-L. Moriaux. *Etude de la désorption du CO<sub>2</sub> dans l'espace de tête d'un verre de champagne par spectrométrie laser infrarouge*. Phd thesis, URCA, Reims, France, 2018.
- [12] G. Liger-Belair, M. Parmentier, and P. Jeandet. Modeling the Kinetics of Bubble Nucleation in Champagne and Carbonated Beverages. *J. Phys. Chem. B*, 110(42) :21145–21151, 2006.
- [13] G. Liger-Belair, D. Cordier, J. Honvault, and C. Cilindre. Unveiling CO<sub>2</sub> heterogeneous freezing plumes during champagne cork popping. *Sci. Rep.*, 7(1) :10938, 2017.
- [14] G. Liger-Belair, D. Cordier, and R. Georges. Under-expanded supersonic CO<sub>2</sub> freezing jets during champagne cork popping. *Sci. Adv.*, 5(9) :eaav5528, 2019.
- [15] G. Liger-Belair, M. Bourget, S. Villaume, P. Jeandet, H. Pron, and G. Polidori. On the Losses of Dissolved CO<sub>2</sub> during Champagne Serving. *J. Agric. Food Chem.*, 58(15) :8768–8775, 2010.
- [16] G. Liger-Belair, M. Parmentier, and C. Cilindre. More on the Losses of Dissolved CO<sub>2</sub> during Champagne Serving : Toward a Multiparameter Modeling. *J. Agric. Food Chem.*, 60(47) :11777–11786, 2012.
- [17] G. Liger-Belair, A. Conreux, S. Villaume, and C. Cilindre. Monitoring the losses of dissolved carbon dioxide from laser-etched champagne glasses. *Food Res Int*, 54(1) :516–522, 2013.
- [18] M. Bourget, G. Liger-Belair, H. Pron, and G. Polidori. Unraveling the release of gaseous CO<sub>2</sub> during champagne serving through high-speed infrared imaging. *J Vis*, 16(1) :47–52, 2013.
- [19] G. Liger-Belair. La physique des bulles de champagne. Une première approche des processus physico-chimiques liés à l'effervescence des vins de Champagne. *Ann. Phys. Fr.*, 27(4) :1–106, 2002.
- [20] S. F. Jones, G. M. Evans, and K. P. Galvin. Bubble nucleation from gas cavities — a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 80(1) :27–50, 1999.
- [21] P. Lehuédé and B. Robillard. Le champagne dans la flûte. *Pour la Science*, 229 :14, 1996.
- [22] G. Liger-Belair, R. Marchal, and P. Jeandet. Close-up on Bubble Nucleation in a Glass of Champagne. *Am. J. Enol. Vitic.*, 53(2) :151–153, 2002.
- [23] G. Liger-Belair, M. Vignes-Adler, C. Voisin, B. Robillard, and P. Jeandet. Kinetics of Gas Discharging in a Glass of Champagne : The Role of Nucleation Sites. *Langmuir*, 18 :1294–1301, 2002.

- [24] G. Liger-Belair, C. Voisin, and P. Jeandet. Modeling non-classical heterogeneous bubble nucleation from cellulose fibers : Application to bubbling in carbonated beverages. *J. Phys. Chem. B*, 109(30) :14573–14580, 2005.
- [25] C. Voisin, P. Jeandet, and G. Liger-Belair. On the 3D-reconstruction of Taylor-like bubbles trapped inside hollow cellulose fibers acting as bubble nucleation sites in supersaturated liquids. *Coll. Surf. A*, 263(1-3) :303–314, 2005.
- [26] G. Liger-Belair. Modeling the Losses of Dissolved CO<sub>2</sub> from Laser-Etched Champagne Glasses. *J. Phys. Chem. B*, 120(15) :3724–3734, 2016.
- [27] F. Beaumont, G. Liger-Belair, and G. Polidori. Computational Fluid Dynamics (CFD) as a Tool for Investigating Self-Organized Ascending Bubble-Driven Flow Patterns in Champagne Glasses. *Foods*, 9(8) :972, 2020.
- [28] G. Liger-Belair, H. Lemauresquier, B. Robillard, B. Duteurtre, and P. Jeandet. The Secrets of Fizz in Champagne Wines : A Phenomenological Study. *Am J Enol Vitic.*, 52(2) :88–92, 2001.
- [29] G. Liger-Belair, C. Cilindre, R. D. Gougeon, M. Lucio, I. Gebefugi, P. Jeandet, and P. Schmitt-Kopplin. Unraveling different chemical fingerprints between a champagne wine and its aerosols. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 106(39) :16545–16549, 2009.
- [30] E. Ghabache, G. Liger-Belair, A. Antkowiak, and T. Séon. Evaporation of droplets in a Champagne wine aerosol. *Sci Rep*, 6(1) :25148, 2016.
- [31] A. Berny, L. Deike, T. Séon, and S. Popinet. Role of all jet drops in mass transfer from bursting bubbles. *Phys. Rev. Fluids*, 5(3) :033605, 2020.
- [32] T. Séon and G. Liger-Belair. Effervescence in champagne and sparkling wines : From bubble bursting to droplet evaporation. *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, 226(1) :117–156, 2017.
- [33] A. Perret, D. A. Bonhommeau, G. Liger-Belair, T. Cours, and A. Alijah. CO<sub>2</sub> Diffusion in Champagne Wines : A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B*, 118(7) :1839–1847, 2014.
- [34] D. A. Bonhommeau, A. Perret, J.-M. Nuzillard, C. Cilindre, T. Cours, A. Alijah, and G. Liger-Belair. Unveiling the Interplay Between Diffusing CO<sub>2</sub> and Ethanol Molecules in Champagne Wines by Classical Molecular Dynamics and <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 :4232–4237, 2014.
- [35] D. Kennedy and C. Norman. What Don’t We Know ? *Science*, 309(5731) :75–75, 2005.
- [36] B. Guillot. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *J. Mol. Liq.*, 101(1) :219–260, 2002.
- [37] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, 91(24) :6269–6271, 1987.

- [38] S. Izadi, R. Anandakrishnan, and A. V. Onufriev. Building Water Models : A Different Approach. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(21) :3863–3871, 2014.
- [39] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura, and T. Head-Gordon. Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations : TIP4P-Ew. *J. Chem. Phys.*, 120(20) :9665–9678, 2004.
- [40] J. L. F. Abascal and C. Vega. A general purpose model for the condensed phases of water : TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.*, 123(23) :234505, 2005.
- [41] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *J. Chem. Phys.*, 112(20) :8910–8922, 2000.
- [42] Y. Khalak, B. Baumeier, and M. Karttunen. Improved general-purpose five-point model for water : TIP5P/2018. *J. Chem. Phys.*, 149(22) :224507, 2018.
- [43] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, and J. Hermans. *Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration*. Number 331-342 in The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. Springer Netherlands, 1981.
- [44] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.*, 79(2) :926–935, 1983.
- [45] S. W. Rick. A reoptimization of the five-site water potential (TIP5P) for use with Ewald sums. *J. Chem. Phys.*, 120(13) :6085–6093, 2004.
- [46] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. VMD : Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.*, 14(1) :33–38, 1996.
- [47] G. Tomasello, I. Armenia, and G. Molla. The Protein Imager : a full-featured online molecular viewer interface with server-side HQ-rendering capabilities. *Bioinformatics*, 36(9) :2909–2911, 2020.
- [48] C. Vega and J. L. F. Abascal. Simulating water with rigid non-polarizable models : a general perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(44) :19663, 2011.
- [49] L. A. Báez and P. Clancy. Existence of a density maximum in extended simple point charge water. *J. Chem. Phys.*, 101(11) :9837–9840, 1994.
- [50] C. Vega, E. Sanz, and J. L. F. Abascal. The melting temperature of the most common models of water. *J. Chem. Phys.*, 122(11) :114507, 2005.
- [51] C. Vega, J. L. F. Abascal, and I. Nezbeda. Vapor-liquid equilibria from the triple point up to the critical point for the new generation of TIP4P-like models : TIP4P/Ew, TIP4P/2005, and TIP4P/ice. *J. Chem. Phys.*, 125(3) :034503, 2006.

- [52] L.-P. Wang, T. J. Martinez, and V. S. Pande. Building Force Fields : An Automatic, Systematic, and Reproducible Approach. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(11) :1885–1891, 2014.
- [53] K. T. Gillen, D. C. Douglass, and M. J. R. Hoch. Self-Diffusion in Liquid Water to  $-31^{\circ}\text{C}$ . *J. Chem. Phys.*, 57(12) :5117–5119, 1972.
- [54] R. Mills. Self-diffusion in normal and heavy water in the range  $1\text{--}45^{\circ}\text{C}$ . *J. Phys. Chem.*, 77(5) :685–688, 1973.
- [55] C. G. Malmberg and A. A. Maryott. Dielectric constant of water from 0 to  $100^{\circ}\text{C}$ . *J. Res. Natl Bur. Stand.*, 56(1) :2641, 1956.
- [56] G. S. Kell. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from  $0^{\circ}\text{C}$  to  $150^{\circ}\text{C}$ . Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *J. Chem. Eng. Data*, 20(1) :97–105, 1975.
- [57] D. G. Archer and R. W. Carter. Thermodynamic Properties of the  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  System. 4. Heat Capacities of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaCl}(\text{aq})$  in Cold-Stable and Supercooled States. *J. Phys. Chem. B*, 104(35) :8563–8584, 2000.
- [58] W. Wagner and A. Pruß. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31(2) :387–535, 2002.
- [59] L. B. Skinner, C. Huang, D. Schlesinger, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, and C. J. Benmore. Benchmark oxygen-oxygen pair-distribution function of ambient water from x-ray diffraction measurements with a wide Q-range. *J. Chem. Phys.*, 138(7) :074506, 2013.
- [60] C. Vega, J. L. F. Abascal, M. M. Conde, and J. L. Aragones. What ice can teach us about water interactions : a critical comparison of the performance of different water models. *Faraday Discussions*, 141(0) :251–276, 2008.
- [61] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández, and C. Vega. A potential model for the study of ices and amorphous water : TIP4P/Ice. *J. Chem. Phys.*, 122(23) :234511, 2005.
- [62] D. L. Mobley, C. I. Bayly, M. D. Cooper, M. R. Shirts, and K. A. Dill. Small Molecule Hydration Free Energies in Explicit Solvent : An Extensive Test of Fixed-Charge Atomistic Simulations. *J. Chem. Theory Comput.*, 5(2) :350–358, 2009.
- [63] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. Diffusion constant of the TIP5P model of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 114(1) :363–366, 2000.
- [64] J. G. Harris and K. H. Yung. Carbon Dioxide’s Liquid-Vapor Coexistence Curve And Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model. *J. Phys. Chem.*, 99(31) :12021–12024, 1995.



- [65] J. J. Potoff and J. I. Siepmann. Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen. *AIChE J.*, 47 :1676–1682, 2001.
- [66] C. S. Murthy, K. Singer, and I. R. McDonald. Interaction site models for carbon dioxide. *Mol. Phys.*, 44 :135–143, 1981.
- [67] C. S. Murthy, S. F. O'Shea, and I. R. McDonald. Electrostatic interactions in molecular crystals - Lattice dynamics of solid nitrogen and carbon dioxide. *Mol. Phys.*, 50 :531–541, 1983.
- [68] M. Garcia-Ratés, J.-C. de Hemptinne, J. B. Avalos, and C. Nieto-Draghi. Molecular Modeling of Diffusion Coefficient and Ionic Conductivity of CO<sub>2</sub> in Aqueous Ionic Solutions. *J. Phys. Chem. B*, 116(9) :2787–2800, 2012.
- [69] M. G. Martin and J. I. Siepmann. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *J. Phys. Chem. B*, 102(14) :2569–2577, 1998.
- [70] Z. Zhang and Z. Duan. An optimized molecular potential for carbon dioxide. *J. Chem. Phys.*, 122 :214507, 2005.
- [71] D. A. Bonhommeau, A. Perret, J.-M. Nuzillard, C. Cilindre, T. Cours, A. Alijah, and G. Liger-Belair. *Temperature Dependence of CO<sub>2</sub> and Ethanol Diffusion in Champagne Wines : A Joint Molecular Dynamics and <sup>13</sup>C NMR Study*. ACS Symp. Ser. 2015.
- [72] P. Bjelkmar, P. Larsson, M. A. Cuendet, B. Hess, and E. Lindahl. Implementation of the CHARMM Force Field in GROMACS : Analysis of Protein Stability Effects from Correction Maps, Virtual Interaction Sites, and Water Models. *J. Chem. Theory Comput.*, 6 :459–466, 2010.
- [73] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 :11225–11236, 1996.
- [74] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase Transition for a Hard Sphere System. *J. Chem. Phys.*, 27(5) :1208–1209, 1957.
- [75] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. *J. Chem. Phys.*, 31(2) :459–466, 1959.
- [76] A. Rahman. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Phys. Rev.*, 136(2A) :A405–A411, 1964.
- [77] L. Verlet. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.*, 159(1) :9–103, 1967.
- [78] F. H. Stillinger and A. Rahman. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 60(4) :1545–1557, 1974.

- [79] J.-P. Ryckaert and A. Bellemans. Molecular dynamics of liquid n-butane near its boiling point. *Chem. Phys. Lett.*, 30(1) :123–125, 1975.
- [80] J. A. McCammon, B. R. Gelin, and M. Karplus. Dynamics of folded proteins. *Nature*, 267(5612) :585–590, 1977.
- [81] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72(4) :2384–2393, 1980.
- [82] R. W. Hockney, S. P. Goel, and J. W. Eastwood. Quiet high-resolution computer models of a plasma. *J. Comput. Phys.*, 14(2) :148–158, 1974.
- [83] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, and R. van Drunen. GROMACS : A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comput. Phys. Commun.*, 91 :43–56, 1995.
- [84] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl. GROMACS 4 : Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J. Chem. Theor. Comput.*, 4(3) :435–447, 2008.
- [85] S. Pronk, S. Páll, R. Schulz, P. Larsson, P. Bjelkmar, R. Apostolov, M. R. Shirts, J. C. Smith, P. M. Kasson, D. van der Spoel, B. Hess, and E. Lindahl. GROMACS 4.5 : a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit. *Bioinformatics*, 29 :845–854, 2013.
- [86] M. James Abraham, T. Murtolad, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, and E. Lindahl. GROMACS : High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, 1 :19–25, 2015.
- [87] S. Páll, M. J. Abraham, C. Kutzner, B. Hess, and E. Lindahl. Tackling Exascale Software Challenges in Molecular Dynamics Simulations with GROMACS. In *S. Markidis & E. Laure (Eds.)*, volume 8759, pages 3–27, 2015.
- [88] Compendium of International Analysis of Methods – OIV, OIV-MA-AS312-02 : R2009. Alcoholic strength by volume (Table of apparent densities of ethanol-water mixtures). 2009. Available online : <https://www.oiv.int/public/medias/2491/oiv-ma-as312-02.pdf> (accessed on 13 November 2020).
- [89] H. Bekker, E. J. Dijkstra, M. K. R. Renardus, and H. J. C. Berendsen. An Efficient, Box Shape Independent Non-Bonded Force and Virial Algorithm for Molecular Dynamics. *Mol. Simul.*, 14(3) :137–151, 1995.
- [90] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52 :255–268, 1984.
- [91] W. G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31 :1695–1697, 1985.

- [92] B. A. Luty, M. E. Davis, I. G. Tironi, and W. F. Van Gunsteren. A Comparison of Particle-Particle, Particle-Mesh and Ewald Methods for Calculating Electrostatic Interactions in Periodic Molecular Systems. *Mol. Simul.*, 14 :11–20, 1994.
- [93] A. Y. Toukmaji and J. A. Board Jr. Ewald summation techniques in perspective : a survey. *Comput. Phys. Commun.*, 95 :73–92, 1996.
- [94] M. J. Abraham and J. E. Gready. Optimization of parameters for molecular dynamics simulation using smooth particle-mesh Ewald in GROMACS 4.5. *J. Comput. Chem.*, 32 :2031–2040, 2011.
- [95] M. Parrinello. Polymorphic transitions in single crystals : A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 52(12) :7182, 1981.
- [96] M. Vedamuthu, S. Singh, and G. W. Robinson. Properties of Liquid Water : Origin of the Density Anomalies. *J. Phys. Chem.*, 98 :2222–2230, 1994.
- [97] M. Vedamuthu, S. Singh, and G. W. Robinson. Properties of Liquid Water. 4. The Isothermal Compressibility Minimum near 50°C. *J. Phys. Chem.*, 99 :9263–9267, 1995.
- [98] M. Vedamuthu, S. Singh, and G. W. Robinson. Properties of Liquid Water : Origin of the Density Anomalies. *J. Phys. Chem.*, 98(9) :2222–2230, 1994.
- [99] M. Vedamuthu, S. Singh, and G. W. Robinson. Properties of Liquid Water. 4. The Isothermal Compressibility Minimum near 50°C. *J. Phys. Chem.*, 99(22) :9263–9267, 1995.
- [100] G. S. Kell. Isothermal compressibility of liquid water at 1 atm. *J. Chem. Eng. Data*, 15(1) :119–122, 1970.
- [101] R. A. Fine and F. J. Millero. Compressibility of water as a function of temperature and pressure. *J. Chem. Phys.*, 59(10) :5529–5536, 1973.
- [102] G. Liger-Belair, G. Polidori, and P. Jeandet. Recent Advances in the Science of Champagne Bubbles. *Chem. Soc. Rev.*, 37(11) :2490–2511, 2008.
- [103] A. Fick. On liquid diffusion. *Philos. Mag*, 10 :30–39, 1855.
- [104] J. Stefan. Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasgemengen. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, 63 :63–124, 1871.
- [105] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37(4) :405–426, February 1931.
- [106] R. Taylor. *Multicomponent Mass Transfer*. Wiley Series in Chemical Engineering. Wiley, New York, USA, 1993.
- [107] G. Liger-Belair and S. Villaume. Losses of dissolved CO<sub>2</sub> through the cork stopper during Champagne aging : toward a multiparameter modeling. *J. Agric. Food. Chem.*, 59(8) :4051–4056, 2011.

- [108] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, editors. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, Oxford, 2013.
- [109] I.-C. Yeh and G. Hummer. System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions. *J. Phys. Chem. B*, 108 :15873–15879, 2004.
- [110] G. Liger-Belair, M. Vignes-Adler, C. Voisin, B. Robillard, and P. Jeandet. Kinetics of Gas Discharging in a Glass of Champagne : The Role of Nucleation Sites. *Langmuir*, 18 :1294–1301, 2002.
- [111] G. Liger-Belair, E. Prost, M. Parmentier, P. Jeandet, and J.-M. Nuzillard. Diffusion Coefficient of CO<sub>2</sub> Molecules as Determined by <sup>13</sup>C NMR in Various Carbonated Beverages. *J. Agric. Food Chem.*, 51(26) :7560–7563, 2003.
- [112] B. J. Palmer. Transverse-current autocorrelation-function calculations of the shear viscosity for molecular liquids. *Physical Review E*, 49(1) :359–366, 1994.
- [113] D. Chandler. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature*, 437(7059) :640–647, 2005.
- [114] P.-L. Chau and A. J. Hardwick. A new order parameter for tetrahedral configurations. *Mol. Phys.*, 93(3) :511–518, 1998.
- [115] A. J. Stone. *The Theory of Intermolecular Forces*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, Oxford, UK, 2002.
- [116] J. Lv, K. Ren, and Y. Chen. CO<sub>2</sub> Diffusion in Various Carbonated Beverages : A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B*, 122(5) :1655–1661, 2018.
- [117] M. In Het Panhuis, C. H. Patterson, and R. M. Lynden-Bell. A Molecular Dynamics Study of Carbon Dioxide in Water : Diffusion, Structure and Thermodynamics. *Mol. Phys.*, 94(6) :963–972, 1998.
- [118] M. A. Khairreh, G. Liger-Belair, and D. A. Bonhommeau. Toward In Silico Prediction of CO<sub>2</sub> Diffusion in Champagne Wines. *ACS Omega*, 6(17) :11231–11239, 2021.
- [119] G. Liger-Belair, D. Topgaard, C. Voisin, and P. Jeandet. Is the Wall of a Cellulose Fiber Saturated with Liquid Whether or Not Permeable with CO<sub>2</sub> Dissolved Molecules ? Application to Bubble Nucleation in Champagne Wines. *Langmuir*, 20 :4132–4138, 2004.



# TABLE DES FIGURES

|     |                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Schéma de principe des différentes étapes qui conduisent à l'élaboration d'un vin effervescent selon la méthode traditionnelle. (Armelle Demaret/Champagne Camus-Laluc/ <a href="https://camuslaluc.fr/">https://camuslaluc.fr/</a> ) . . . . .               | 15 |
| 1.2 | Le vignoble champenois couvre quelques 34 300 hectares. Ci-dessus, le phare de Verzenay, qui domine le vignoble au cœur de la côte des Blancs [1]. (Emmanuel Goulet/Editions Ellipses) . . . . .                                                              | 16 |
| 1.3 | Quelques grappes de chardonnay (a) et de pinot noir (b), à maturité [1]. (Emmanuel Goulet/Editions Ellipses) . . . . .                                                                                                                                        | 16 |
| 1.4 | Cuves thermorégulées de la maison de champagne Deutz, à Ay [1]. (Emmanuel Goulet/Editions Ellipses) . . . . .                                                                                                                                                 | 18 |
| 1.5 | Le vin de base entame une seconde fermentation alcoolique (la prise de mousse) dans d'épaisses bouteilles généralement scellées par des capsules identiques à celles qui obturent les bouteilles de bière [1]. (Virginie Thollin/Editions Ellipses) . . . . . | 19 |
| 1.6 | La seconde fermentation à lieu à l'abri de la lumière, dans la fraîcheur des caves champenoises, comme ici dans les caves de la maison Pol Roger, à Epernay [1]. (Emmanuel Goulet/Editions Ellipses) . . . . .                                                | 19 |
| 1.7 | Un vieillissement sur lies prolongé permet littéralement aux levures mortes de se décomposer et de se fondre dans le vin, apportant ainsi finesse et complexité aromatique au champagne [5]. (Dom Pérignon/LVMH) . . . .                                      | 20 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.8  | En fonction de la perméabilité de la capsule qui scelle la bouteille (on parle alors de capsules plutôt ouvertes ou bien plutôt fermées), il est possible de prédire l'évolution temporelle de la concentration en $\text{CO}_2$ dissous dans le champagne lors du vieillissement sur lies, pour un champagne tiré à $24 \text{ g L}^{-1}$ de sucre au moment de la prise de mousse [1]. (Gérard Liger-Belair/Editions Ellipses) . . . . . | 21 |
| 1.9  | Une fois le vieillissement sur lies achevé, les bouteilles sont disposées sur des pupitres, le goulot vers le bas, comme ici dans les caves de la maison de champagne Palmer & Co, à Reims (a). (Emmanuel Goulet/Editions Ellipses); le remuage manuel est encore utilisé aujourd'hui pour quelques cuvées et flacons de prestige (b) [1]. (Dom Pérignon/LVMH) . . . . .                                                                   | 22 |
| 1.10 | Jadis exclusivement manuel, le remuage des bouteilles est aujourd'hui largement automatisé à l'aide des gyropalettes [1]. (Rohrscheid et Michel Guillard/Collection CIVC) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                        | 22 |
| 1.11 | Une fois dégorgées, les bouteilles sont dosées, puis rebouchées avec un bouchon de liège, dont les propriétés mécaniques assurent une parfaite étanchéité de la bouteille, tout en permettant au vin de s'oxyder lentement au fil des ans [1]. (Kumasewaga/Collection CIVC) . . . . .                                                                                                                                                      | 24 |
| 1.12 | Pression partielle $P_B$ de $\text{CO}_2$ qui règne dans la bouteille encore bouchée (en rouge) et température $T_f$ atteinte par le nuage de gaz carbonique qui se détend lorsque le bouchon saute (en bleu), en fonction de la température initiale $T$ de la bouteille [13]. (Gérard Liger-Belair/Editions Ellipses) . . .                                                                                                              | 26 |
| 1.13 | Observation, à l'aide d'une caméra rapide (Phantom Flex – Vision Research, USA), des phénomènes qui accompagnent le débouchage de deux bouteilles stockées respectivement à $6^\circ\text{C}$ (a) et à $20^\circ\text{C}$ (b) [13]. (Gérard Liger-Belair/Editions Ellipses) . . . . .                                                                                                                                                      | 27 |
| 1.14 | Diagramme de phase pression-température du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). (Daniel Cordier) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 28 |
| 1.15 | Le gaz carbonique dissous qui s'échappe massivement lors de l'étape du service est invisible à l'œil nu (a), mais les vapeurs de $\text{CO}_2$ apparaissent bel et bien si on filme la scène à l'aide d'une caméra sensible à la lumière infrarouge (b) [1]. (Equipe Effervescence/GRESPI) . . . . .                                                                                                                                       | 29 |
| 1.16 | Dans une flûte de champagne présentant une effervescence « standard », environ 80% du gaz carbonique s'échappe par la surface du champagne (flèches bleues) contre grosso modo 20 % qui s'échappe sous forme de bulles (flèche rouge) [19]. (Collection CIVC) . . . . .                                                                                                                                                                    | 30 |
| 1.17 | Les bulles naissent par nucléation hétérogène non-classique, à partir de germes gazeux piégés dans de minuscules particules accrochées à la surface du verre [22] (barre = $100 \mu\text{m}$ ). (Gérard Liger-Belair) . . . . .                                                                                                                                                                                                            | 31 |

---

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.18 | Séquence vidéo qui illustre la production d'une bulle de gaz carbonique à partir d'une minuscule fibre de cellulose accrochée à la surface d'une flûte de champagne [8] (barre = 20 $\mu$ m). (Gérard Liger-Belair) . . . . .                                                                                                                                                                                                                | 32 |
| 1.19 | Les flûtes gravées permettent la production de bulles à partir de microfissures généralement produites par une succession d'impacts laser [26,27]. (Gérard Liger-Belair/Editions Ellipses) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                         | 33 |
| 1.20 | Trois trains de bulles qui grossissent et accélèrent en remontant le long des parois d'une flûte de champagne [1]. (Gérard Liger-Belair) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 34 |
| 1.21 | Les bulles qui éclatent à la surface d'une flûte catapultent de minuscules gouttelettes au-dessus de la surface du verre (a), créant ainsi un aérosol de champagne qui participe à l'exhalation des arômes du vin (b) [30]. (Elisabeth Ghabache/Collection CIVC) . . . . .                                                                                                                                                                   | 36 |
| 2.1  | Schéma illustrant les classifications des modèles d'eau. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 42 |
| 2.2  | Structures géométriques des modèles d'eau à 3 sites, 4 sites et 5 sites. L'atome d'oxygène est en rouge, ceux d'hydrogène en blanc, et les atomes virtuels en bleu (point M des modèles à 4 sites) ou en magenta (doublets non liants des modèles à 5 sites). Ces trois sous-figures ont été générées avec le logiciel VMD (Visual Molecular Dynamics) ou avec l'outil de visualisation moléculaire en ligne Protein Imager [46,47]. . . . . | 44 |
| 2.3  | Structure géométrique d'une molécule de CO <sub>2</sub> . L'atome d'oxygène est en rouge et celui de carbone en cyan. Cette figure a été générée avec le logiciel VMD (Visual Molecular Dynamics). [46]. . . . .                                                                                                                                                                                                                             | 54 |
| 2.4  | Structure géométrique de la molécule d'EtOH avec les longueurs de liaison et les angles issus du champ de force OPLS-aa. L'atome d'oxygène est en rouge, ceux de carbone en cyan, et ceux d'hydrogène en blanc. Cette figure a été générée avec le logiciel VMD (Visual Molecular Dynamics). [46]. . . . .                                                                                                                                   | 55 |
| 3.1  | Exemple d'une boîte de simulation contenant 40 000 molécules de H <sub>2</sub> O, 200 molécules de CO <sub>2</sub> et 385 molécules d'EtOH (3% EtOH vol.). La figure est générée avec les logiciels VMD (Visual Molecular Dynamics) et Protein Imager [46,47]. . . . .                                                                                                                                                                       | 68 |
| 3.2  | Diagramme du protocole de simulation adopté. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 70 |
| 3.3  | MSD du CO <sub>2</sub> calculé pour une solution hydroalcoolique carbonatée composée de 40 000 H <sub>2</sub> O (modèle OPC), 1760 EtOH, et 200 CO <sub>2</sub> (EPM2). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                              | 75 |
| 3.4  | Représentation schématique d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 85 |



|     |                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.5 | Structure tétraédrique entre une molécule d'eau et ses quatre plus proches voisins liées par des liaisons hydrogène. . . . .                                                                                                                       | 87  |
| 3.6 | Distributions de la composante radiale ( $S_k$ ) et angulaire ( $S_g$ ) de POTs d'une solution hydroalcoolique carbonatée composée de 200 molécules de CO <sub>2</sub> (modèle EPM2) à 293 K pour six modèles d'eau. . . . .                       | 88  |
| 3.7 | Conventions pour le calcul des moments multipolaires de molécules d'eau décrites par des modèles à n sites ( $n = 3 - 5$ ). . . . .                                                                                                                | 90  |
| A.1 | Dépendance en température de la pression et de la concentration en CO <sub>2</sub> dissous, en fin de prise de mousse, dans une bouteille de champagne de 75 cL tirée à 24 g L <sup>-1</sup> de sucre [1]. (Gérard Liger-Belair/Editions Ellipses) | 215 |

# LISTE DES TABLEAUX

|     |                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | La teneur en sucre en fonction du type de vin [9]. . . . .                                                                                                                                                                               | 23 |
| 1.2 | Composition chimique moyenne d'un vin de Champagne [10]. . . . .                                                                                                                                                                         | 25 |
| 2.1 | Paramètres des six modèles d'eau utilisés dans mes simulations de dynamique moléculaire. . . . .                                                                                                                                         | 45 |
| 2.2 | Echantillon de propriétés thermodynamiques et de transport de l'eau pure pour les modèles SPC/E [48,49], TIP4P-Ew [50–52], TIP4P/2005 [40,48,50,51], OPC [38], TIP5P [41,48,50] et TIP5P/2018 [42]. . . . .                              | 46 |
| 2.3 | Paramètres des trois modèles de CO <sub>2</sub> utilisés dans mes simulations de dynamique moléculaire. . . . .                                                                                                                          | 54 |
| 3.1 | Paramètres de volume, de pression, et de fraction massique utilisés pour évaluer la compressibilité isotherme de l'eau liquide en fonction de la température. . . . .                                                                    | 71 |
| 3.2 | Comparaison entre les compressibilités isothermes théoriques tirées de l'équation (3.41) et les données expérimentales provenant de Kell [56,100] et Fine et al. [101] à $p = 1$ atm et à des températures allant de 0°C à 30°C. . . . . | 72 |



ANNEXE

A

PRESSION EN BOUTEILLE ET  
RAYON CRITIQUE DES BULLES  
DANS LES VINS DE CHAMPAGNE

## A.1 La pression dans une bouteille augmente avec sa température

Les vins de Champagne se chargent en  $\text{CO}_2$  dissous au cours de la prise de mousse. Or, la solubilité du gaz carbonique étant très sensible à la température, la pression dans la bouteille le sera aussi. Conformément à la loi dite de Henry, exprimée ci-dessous, la concentration  $c_L$  en  $\text{CO}_2$  dissous dans le vin est proportionnelle à la pression partielle  $P_B$  de  $\text{CO}_2$  dans le col de bouteille :

$$c_L = k_H P_B \quad (\text{A.1})$$

où le coefficient de proportionnalité  $k_H$  (qu'on appelle aussi la constante de Henry du  $\text{CO}_2$  dans le vin) s'avère être très dépendant de la température du vin [2].

Dans une solution aqueuse composée à plus de 85% d'eau en volume, comme le champagne, le  $\text{CO}_2$  est très soluble. Sa constante de Henry est donc très élevée. La constante de Henry du  $\text{CO}_2$  est d'environ  $2 \text{ gL}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  (à  $12^\circ\text{C}$ ), alors qu'elle n'est que de l'ordre de  $40 \text{ mgL}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  pour l'oxygène, par exemple. Or, la dépendance exponentielle en température de la constante de Henry d'un gaz en solution aqueuse induit une très forte sensibilité de sa solubilité avec la température (plus la solution est froide et plus la constante de Henry augmente). La pression du gaz carbonique dans la bouteille sera donc en retour inévitablement très sensible à la température de ladite bouteille.

En combinant la loi de Henry, la loi des gaz parfaits et la conservation de la matière, Liger-Belair [5] a déterminé très précisément par un calcul théorique la pression de gaz carbonique qui règne dans une bouteille close, ainsi que la concentration en  $\text{CO}_2$  dissous dans le vin, en fonction de sa température  $T$  :

$$\begin{cases} P_B = \frac{n_T R T}{V_G + k_H R T V_L} \\ c_L = \frac{n_T k_H R T}{V_G + k_H R T V_L} \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

où  $n_T$  est le nombre de moles de  $\text{CO}_2$  produit dans la bouteille au cours de la prise de mousse ( $\approx 0.2$  mole dans chaque bouteille de 75 cL pour un champagne qui a classiquement effectué sa prise de mousse avec une concentration en sucre de 24 grammes par litre),  $V_L$  est le volume de champagne,  $V_G$  est le volume du ciel gazeux dans le col de bouteille (de l'ordre de 20 mL) et  $R$  est la constante des gaz parfaits (qui vaut  $8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )<sup>1</sup>.

1. Il est important de préciser que dans l'équation A.2, chaque paramètre s'exprime dans son unité internationale ; ainsi la température s'exprime en degrés Kelvin (K), les volumes de champagne et de ciel gazeux s'expriment en  $\text{m}^3$  et la constante de Henry du  $\text{CO}_2$  s'exprime  $\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ .

Par application de l'équation qui précède (en tenant bien compte de la variation de la solubilité du  $\text{CO}_2$  avec la température du vin), on peut tracer la dépendance en température de la pression et de la concentration en  $\text{CO}_2$  dissous dans une bouteille de champagne de 75 cL (figure A.1). La concentration du champagne en  $\text{CO}_2$  dissous atteint environ 11.5 grammes par litre en fin de prise de mousse, et varie assez peu avec la température de la bouteille, contrairement à la pression qui elle varie considérablement avec la température. La pression passe de 4.5 bar pour une bouteille à  $5^\circ\text{C}$ , à presque 8 bar pour une bouteille à  $20^\circ\text{C}$ .

Il existe bien entendu d'autres espèces gazeuses que le  $\text{CO}_2$  en équilibre thermodynamique dans une bouteille de champagne (comme le diazote, l'eau ou l'éthanol, par exemple [1]). Cependant, compte tenu de la très grande quantité de  $\text{CO}_2$  produite lors de la prise de mousse, la pression partielle des autres espèces gazeuses en présence est totalement négligeable devant celle du  $\text{CO}_2$ .

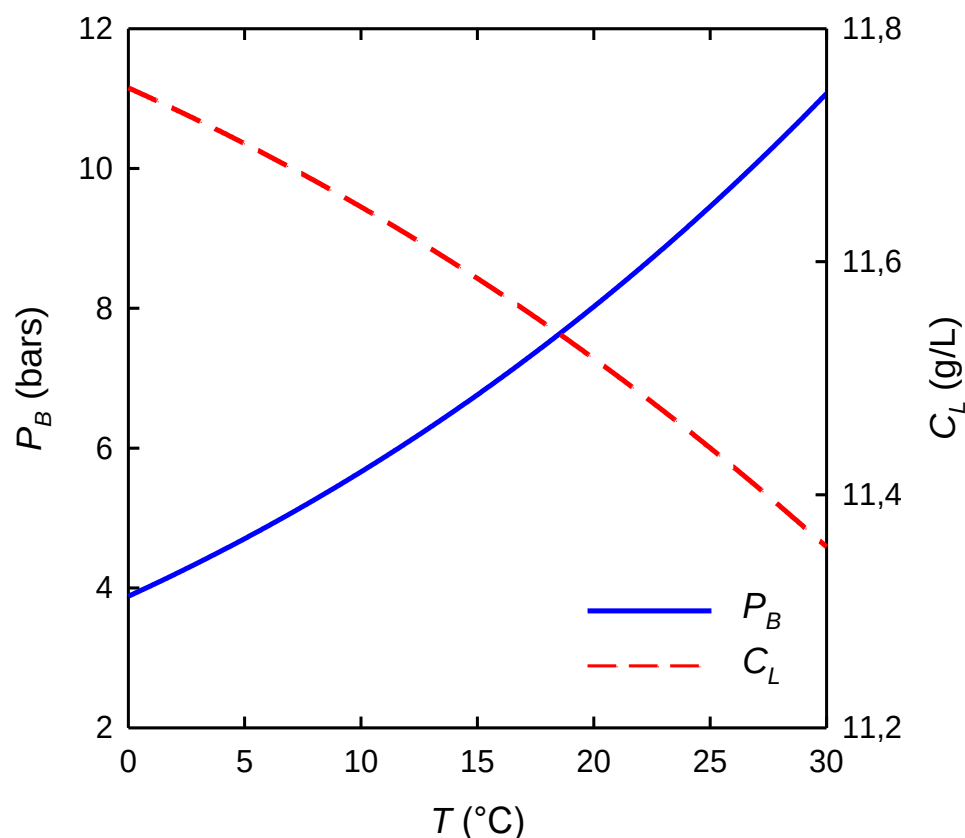


Figure A.1 – Dépendance en température de la pression et de la concentration en  $\text{CO}_2$  dissous, en fin de prise de mousse, dans une bouteille de champagne de 75 cL tirée à  $24 \text{ gL}^{-1}$  de sucre [1]. (Gérard Liger-Belair/Editions Ellipses)

## A.2 La notion de rayon critique

A l'ouverture de la bouteille, le champagne est devenu sursaturé en gaz carbonique. Il doit donc évacuer cet excès de  $\text{CO}_2$  dissous afin de retrouver un nouvel état d'équilibre thermodynamique. Cette sursaturation du champagne en gaz carbonique dissous est certes une condition nécessaire pour y voir apparaître des bulles, mais ça n'est pas une condition suffisante. En effet, d'un point de vue thermodynamique, créer des bulles viables au sein d'une phase liquide n'est pas chose aisée [19, 20]. Pour qu'une petite bulle sphérique puisse rester intègre en maintenant son interface courbe, il y a un prix à payer. Pour ce faire, la bulle doit supporter en son sein une pression supérieure à la pression qui règne dans le liquide, exprimée ci-dessous :

$$P_{\text{bulle}} = P_0 + \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{A.3})$$

où  $P_0$  est la pression hors de la bulle, dans la phase liquide (assimilée à la pression ambiante pour des bulles qui prennent naissance dans un verre),  $\gamma$  est la tension de surface du vin (de l'ordre de  $50 \text{ mN m}^{-1}$  pour un vin de Champagne) et  $r$  est le rayon de la bulle. Cette surpression (dite surpression de Laplace) est inversement proportionnelle au rayon de la bulle. En conséquence, plus la bulle est petite et plus la pression en son sein est élevée. Cette surpression du gaz dans la bulle va naturellement la conduire à se dégonfler par rétrodiffusion du gaz de la bulle vers le liquide. Pour qu'une bulle de champagne puisse être viable il faut donc que le  $\text{CO}_2$  dissous dans le vin lors de la prise de mousse puisse diffuser dans la bulle afin d'empêcher sa rétrodiffusion. Or, cette diffusion du gaz carbonique dissous du champagne vers la bulle ne pourra s'opérer que si la surpression dans la bulle n'est pas trop grande. Il faut donc que la bulle dépasse une taille minimale pour qu'elle puisse être viable, faute de quoi elle se dissoudrait inexorablement dans le champagne sous l'effet de sa trop grande pression interne. Un calcul fondé sur les lois de la thermodynamique et de la diffusion nous apprend que les bulles dont le rayon est inférieur à un rayon dit *critique* ne pourront pas grossir en captant le gaz carbonique dissous dans le champagne [19, 20]. Une fois la bouteille de champagne débouchée, ce rayon critique prend la forme suivante :

$$r_C \approx \frac{2\gamma}{P_B - P_0} \quad (\text{A.4})$$

où  $P_B$  est la pression dans la bouteille bouchée.

Pour une bouteille à  $12^\circ\text{C}$ , sous 6 bar de pression (soit  $6 \times 10^5 \text{ Pa}$ ), l'application de la formule qui précède permet d'estimer ce rayon critique autour de  $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ . Pour que des bulles soient viables et grossissent librement dans le champagne, il faut nécessairement que des embryons de bulles d'un rayon supérieur à  $0.2 \text{ }\mu\text{m}$  préexistent au sein de la phase liquide. Les bulles de champagne ne peuvent donc pas se créer *ex nihilo*, et cette

conclusion s'applique bien entendu aux bulles des boissons effervescentes au sens large.





ANNEXE

— B —

COMPLÉMENT SUR LA FORMULE  
DE GREEN-KUBO POUR LA  
DIFFUSION

On complète ici la démonstration de la formule de Green-Kubo présentée dans la section 3.3.1.2, notamment l'intégration par parties qui conduit au résultat final, ce calcul étant un peu plus subtil que l'intégration par parties utilisée dans le calcul du MSD (voir section 3.3.1.1).

Après un changement de variable, on avait montré que

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle \quad (\text{B.1})$$

Posons  $F(t') = \int_0^{t'} \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle ds$ . On obtient par intégration par parties

$$\begin{aligned} 2 \int_0^t F(t') dt' &= 2 \int_0^t 1 \times F(t') dt' = 2 \left( [t' F(t')]_0^t - \int_0^t t' \frac{dF}{dt'} dt' \right) \\ &= 2 \left[ t F(t) - \int_0^t t' \frac{dF}{dt'} dt' \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

L'expression de  $F(t')$  conduit alors directement à

$$\begin{aligned} 2 \int_0^t F(t') dt' &= 2 \left( t \int_0^t \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle ds - \int_0^t t' \langle \vec{v}(t') \cdot \vec{v}(0) \rangle dt' \right) \\ &= 2 \left( t \int_0^t \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle ds - \int_0^t s \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle ds \right) \\ &= 2 \left( \int_0^t (t - s) \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle ds \right) \\ &= 2t \int_0^t \left( 1 - \frac{s}{t} \right) \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle ds. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

On retrouve donc bien l'équation (3.19), à savoir

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = 2t \int_0^t \left( 1 - \frac{s}{t} \right) \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle ds. \quad (\text{B.4})$$



---

# Diffusion du dioxyde de carbone dissous dans les vins de Champagne par dynamique moléculaire

---

**Résumé :** Les travaux présentés dans cette thèse sont consacrés à l'étude par dynamique moléculaire des propriétés de transport (ie, diffusion et viscosité) et des propriétés thermodynamiques (ie, compressibilité isotherme, capacité calorifique, et dilatation thermique) de solutions hydroalcooliques carbonatées pauvres en sucres, telles que les vins de Champagne bruts, en fonction de la température à une pression de 1 bar. Dans un premier temps je me suis attaché à évaluer les modèles moléculaires optimaux pour étudier la diffusion du CO<sub>2</sub>. Une combinaison du modèle d'eau OPC (ou éventuellement TIP4P/2005) et du modèle de CO<sub>2</sub> EPM2 a été identifiée comme un excellent choix pour reproduire les coefficients de diffusion tirés de mesures de RMN <sup>13</sup>C. Ce modèle a par la suite été utilisé pour analyser l'influence du degré alcoolique sur la diffusion du CO<sub>2</sub> et de l'éthanol. Les coefficients de diffusion théoriques ont été comparés à des estimations expérimentales obtenues en appliquant la relation de Stokes-Einstein, qui relie le coefficient de diffusion d'une espèce à son rayon hydrodynamique et à la viscosité du liquide. Un accord satisfaisant a été obtenu pour le CO<sub>2</sub>, l'éthanol conduisant cependant à une légère surestimation des valeurs expérimentales. Enfin, la qualité des solutions hydroalcooliques carbonatées modèles considérée dans ma thèse a aussi été évaluée en analysant leur aptitude à prédire les viscosités et les propriétés thermodynamiques de ces mélanges. La plupart de ces propriétés sont bien reproduites ce qui démontre la robustesse de notre approche théorique. Tous ces travaux centrés autour des boissons carbonatées, et notamment des vins de Champagne, devraient permettre d'ouvrir de nouvelles voies vers des modélisations numériques encore plus sophistiquées des boissons effervescentes.

**Mots-clés :** Boissons effervescentes, champagne, eau, dioxyde de carbone, éthanol, dynamique moléculaire, champs de force, diffusion, viscosité, rayon hydrodynamique, compressibilité isotherme, capacité calorifique, dilatation thermique.

---

## Diffusion of dissolved carbon dioxide in Champagne wines by molecular dynamics

---

**Abstrat :** The works presented in this thesis were devoted to the study by molecular dynamics of transport properties (eg, diffusion and viscosity) and thermodynamic properties (ie, isothermal compressibility, heat capacity, and thermal expansivity) of carbonated hydroalcoholic solutions poor in sugars, such as brut-labeled champagnes, as a function of temperature at a pressure of 1 bar. Firstly, I evaluated the optimal molecular models to study the diffusion of CO<sub>2</sub>. A combination of the OPC water model (or possibly TIP4P/2005 model) with the EPM2 CO<sub>2</sub> model was found to be an excellent choice to reproduce the diffusion coefficients derived from <sup>13</sup>C NMR measurements. Then, this model was used to analyze the influence of the alcoholic degree on the diffusion of CO<sub>2</sub> and ethanol. The theoretical diffusion coefficients have been compared with experimental estimates obtained by applying the Stokes-Einstein relation, which relates the diffusion coefficient of a species to its hydrodynamic radius and the viscosity of the liquid. A suitable agreement is obtained for CO<sub>2</sub> but ethanol yields a slight overestimation of experimental values. Eventually, the quality of model carbonated hydroalcoholic solutions considered in my thesis has also been assessed by analyzing their ability to predict the viscosities and thermodynamic properties of these mixtures. Most of these properties are well reproduced which demonstrates the robustness of our theoretical approach. All these works focused on carbonated beverages, and in particular on Champagne wines, should enable the opening of new paths toward even more sophisticated numerical modelings of fizzy drinks.

**Keywords :** Sparkling beverages, champagne, water, carbon dioxide, ethanol, molecular dynamics, force fields, diffusion, viscosity, hydrodynamic radius, isothermal compressibility, heat capacity, thermal expansivity.

---

**Discipline :** PHYSIQUE

**Spécialité :** Modélisation moléculaire

Université de Reims Champagne-Ardenne  
Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA)  
UMR CNRS 7331, UFR Sciences Exactes et Naturelles  
Moulin de la Housse, Bt. 6, BP 1039  
51687 Reims Cedex 2 - FRANCE